

# Laboratoriumsbücher

für die  
**chemische und verwandte Industrien**  
unter Mitwirkung von

Dr. Ferdinand R. v. Arlt, st. techn. Mitglied des K. K. Patentamtes, Wien; Dr. Aug. Berge, Keramische Fachschule, Bunzlau; Dr. H. Bollenbach, Chemiker der Fachschule für Porzellanindustrie, Selb i. B.; Dr. Fr. Urban, Professor an der Technischen Hochschule, Wien; Fabrikdirektor M. Feigensohn, Engis bei Lüttich; Dr. Fritz Frank, Berlin; Dipl.-Ing. Dr. Ed. Graefe, Chemiker der A. Riebeckschen Montanwerke, Wehau; Dr. H. Grosse-Bohle, Direktor der Städtischen Nahrungsmittel-Untersuchungsaanstalt zu Köln; Dr. R. Grünwald, Dortmund; Dr. Paul Hasse, Nahrungsmittelchemiker, Berlin; Dr. C. v. Hohorat, Laboratoriumschef der Soc. an. de Produits chimiques de Drogenbosch, Ruybroek; Dr. Richard Kissling, Bremen; M. Klar, Hannover; Dr. Ed. Marekwald, Berlin; Prof. Dr. J. Marcusson, ständ. Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. C. Nagel, Berlin; Dr. Nauss, Betriebschemiker der städt. Gaswerke, Breslau; Direktor H. Nissensohn, Stolberg (Rhld.); Dipl.-Ing. Max Orthey, Aachen; Dr. W. Pohl, Stolberg (Rhld.); Dr. H. Roemer, Leopoldshall-Staßfurt; M. Rosenberg, Koprivnica (Ungarn); Dr. Victor Samter, Berlin; Dr. F. Schwarz, ständ. Mitarbeiter am Kgl. Materialprüfungsamt, Berlin; Dr. Oskar Simon, Chemiker der Firma Schimmel & Co., Leipzig; Dr. R. Tandler, Wien; Dr. J. Tietjens, Leopoldshall-Staßfurt; Dr. J. Tillmans, Leiter des städt. Laboratoriums für Abwasser, Frankfurt a. M.; Dr. C. Trenzen, Köln; Dr. Urban, Rheinau (Baden)

und anderer Fachgenossen

herausgegeben

von

Patentanwalt L. Max Wohlgemuth, Berlin.

**Band XVI**

Halle a. S.

Druck und Verlag von Wilhelm Knapp

1914

# Keramisches Praktikum

**Anleitung**  
zu keramischen Laboratoriumsarbeiten auf  
chemischer Grundlage für Studierende und Techniker  
der keramischen Industrie

Von

**Dr. phil. August Berge**  
Chemiker und Direktorialassistent der Königl. keramischen Fachschule  
in Bunzlau i. Schl.

Mit 10 in den Text gedruckten Abbildungen



Halle a. S.  
Druck und Verlag von Wilhelm Knapp  
1914

1169

66.1

1169



Dem verdienstvollen Leiter der Königl. keramischen  
Fachschule zu Bunzlau i. Schl.,

**Herrn Gewerbeschulrat Dr. W. Pukall,**  
in dankbarer Verehrung gewidmet.



## Vorwort.

---

Die Hervorbringung keramischer Gegenstände, von jeher aufs engste mit der bildenden und dekorativen Kunst verbunden, ist man gewohnt, als Kunsthandwerk zu verstehen und als solches behandelt zu wissen. Kein Wunder also, wenn dieses Handwerk, wie jedes andere, hauptsächlich auf Erfahrung gegründet wurde, deren Sätze zu gewissen Regeln und Arbeitsvorschriften für die Bearbeitung der dem Handwerk eigenen Rohstoffe führten. Seitdem sich die Technik des Handwerks angenommen hat und dieses zur Industrie entwickelt wurde, reichten indessen die von Geschlecht zu Geschlecht sich vererbenden Erfahrungssätze und Arbeitsvorschriften nicht mehr aus, die Ansprüche des verbrauchenden Publikums zu befriedigen. Deshalb mußte sich die Wissenschaft auch mit diesem bis in die neuere Zeit arg vernachlässigten Fabrikationsgebiete befassen, um durch planmäßige Untersuchungen eine feste Grundlage zu schaffen, auf welcher Stein für Stein an dem Gebäude der modernen Keramik aufgebaut werden konnte.

Trotzdem nun schon viele Jahrzehnte an dieser wissenschaftlichen Durchforschung gearbeitet wird, die natürlich mit der handwerklichen Kunst Hand in Hand gehen muß, ist merkwürdigerweise gerade auf Deutschlands Hochschulen bis jetzt auffallend wenig Gelegenheit zu praktischer Betätigung auf keramischem Gebiete gegeben. In vollständiger Verkennung der Tatsache, daß die Keramik lediglich eine Anwendung der Silikatchemie-Theorien in der Praxis bedeutet, hat man vielmehr als Unterrichtsstätten für diese seitens der Wissenschaft so stiefmütterlich behandelte Industrie gewerbliche Schulen gegründet, denen man die Ausbildung der um ihre Existenz schwer kämpfenden Handwerker übertrug.

Infolge der fast gänzlich mangelnden Gelegenheit zur Betätigung auf dem Gebiete der praktischen Keramik an den Hochschulen ist deshalb auch der Akademiker für keramische Studien auf die Fachschule oder die an einigen technischen Unterrichtsanstalten bestehenden Fachabteilungen angewiesen, wie aus den Jahresberichten dieser Institute zur Genüge hervorgeht. Dazu kommt, daß dem Akademiker

auch hier vielfach die praktische Anleitung zu seinen Arbeiten fehlt, da er sich meist nicht dem Schulzwang beugen mag, welcher einen bestimmten Unterrichtsgang vorschreibt, sondern als Hospitant eintritt, in der Hoffnung, aus der Literatur die nötige Unterstützung für seine Versuche herauslesen zu können.

Da nun Lehrbücher für Keramik bis heute überhaupt nicht existieren und die vorhandenen Leitfäden für den Unterricht, Laboratoriumsbücher und Fabrikationsbeschreibungen meist der Vorbildung des für Fachschulen vorzugsweise in Betracht kommenden Schülermaterials angepaßt sind, glaube ich in der vorliegenden Anleitung zu praktischem Arbeiten im keramischen Laboratorium einem längst empfundenen Bedürfnisse zu begegnen, und hoffe, daß das Praktikum hauptsächlich für den akademisch gebildeten Chemiker eine willkommene Handhabe zur Einführung in die praktische Keramik und Unterstützung bei keramischen Laboratoriumsarbeiten sein möchte.

In diesem Sinne habe ich auch bei den Ausführungen über die chemische Untersuchung der Materialien nur das Allernotwendigste und am meisten Gebräuchliche erwähnen können und gleichzeitig auf die einschlägige Literatur über qualitative und quantitative chemische Analyse verweisen müssen. Dagegen sind die Kapitel über Synthese von keramischen Massen und Glasuren, sowie die Gewinnung der Dekorationsmittel ausführlicher behandelt, und zwar unter Erwähnung auch anscheinend einfacher und selbstverständlicher Handgriffe, deren Kenntnis dem nicht handwerklich geübten Keramiker bei der Ausführung der Versuche mitunter recht nützlich sein dürfte.

Dem Direktor der Königl. Keramischen Fachschule in Bunzlau, Herrn Gewerbeschulrat Dr. Pukall, als dem Begründer des keramisch-technischen Unterrichtswesens, sage ich auch an dieser Stelle für die vielfachen Anregungen und seine freundliche Unterstützung bei meiner Einführung in das Versuchswesen der praktischen Keramik, wie ich es in dem vorliegenden Leitfaden zum Ausdruck gebracht habe, verbindlichen Dank.

Bunzlau, im Januar 1914.

Dr. Berge.

## Inhaltsverzeichnis.

	Seite
<b>A) Einleitung . . . . .</b>	1
Geschichtliches . . . . .	1
Allgemeines . . . . .	3
Forschungsergebnisse . . . . .	5
<b>B) Allgemeiner Teil . . . . .</b>	8
Die Herstellung keramischer Erzeugnisse . . . . .	8
Tongewinnung und Massbereitung . . . . .	8
Formgebung . . . . .	9
Trocknen, Glasieren und Brennen . . . . .	16
Die Ausschmückung keramischer Erzeugnisse . . . . .	23
Einteilung der Tonwaren . . . . .	26
<b>C) Praktische Laboratoriumsarbeiten . . . . .</b>	27
I. Ordinare Irdeware . . . . .	27
1. Untersuchung der Rohtone . . . . .	27
a) Mechanische Analyse . . . . .	28
b) Chemische Analyse . . . . .	31
c) Brennproben . . . . .	32
d) Feuerfestigkeitsbestimmung . . . . .	36
2. Brennvorrichtungen und Segerkegel . . . . .	38
3. Bleiische Rohglasuren für alle Arten von Irdewaren . . . . .	42
4. Engoben oder Begüsse . . . . .	47
5. Frittenglasuren . . . . .	49
II. Feine Irdewaren oder Steingut . . . . .	54
1. Rationelle Analyse und Massen . . . . .	55
2. Steingutglasuren . . . . .	60
a) Bleihaltige . . . . .	60
b) Bleifreie . . . . .	64
III. Steinzeug . . . . .	65
1. Massen für Grobsteinzeug und Fehsteinzeug . . . . .	65
2. Glasuren (Salzglasur, Lehmglasur, zusammengesetzte Glasuren) . . . . .	67
IV. Porzellan . . . . .	69
1. Massen . . . . .	69
2. Glasuren . . . . .	72
3. Bestimmung des Trockenrückstandes von Ton- und Masse- schlickern . . . . .	73

	Seite
<b>V. Dekorationsmittel</b> . . . . .	74
1. Künstlerisch wirkende Glasuren . . . . .	75
2. Farbkörper . . . . .	79
3. Flüsse . . . . .	83
4. Emails . . . . .	85
5. Lüsterfarben . . . . .	86
6. Pasten . . . . .	87
<b>Namen- und Sachregister</b> . . . . .	<b>89</b>

## A) Einleitung.

---

Von der Keramik oder Töpferkunst ist durch Scherbenfunde unzweifelhaft nachgewiesen, daß sie eines der ältesten Gewerbe ist, welche den Kulturzustand früherer Völker veranschaulichen. Der Name leitet sich her aus dem Griechischen, *Kέραμος* = Ton. Man wandte diese Bezeichnung dann offenbar auch auf Trinkgefäß an, die man aus Ton herstellte. Gräberfunde, die etwa aus dem Jahre 5000 v. Chr. stammen, übermittelten uns die ersten Nachrichten von tönernen Gegenständen, die ursprünglich wohl nur beim Opferdienst und Totenkult Verwendung fanden, da diese ältesten Erzeugnisse, aus rohem Ton geformt und an der Sonne getrocknet, nur geringe Festigkeit aufweisen. Ebenso fertigte man Bausteine, indem man z. B. den tonigen Nilschlamm mit Hackstroh gemischt verformte und nur an der Luft trocknete, wie das übrigens ähnlich heute noch bei uns in industriellem Gegenden bei der Herstellung von sogen. „Lehmsteinen“ geschieht.

Durch nachfolgendes Brennen wußte man dann die Haltbarkeit solcher aus Ton hergestellter Gegenstände wesentlich zu erhöhen, während die gleichzeitig damit erreichte Verdichtung des Scherbens die Gefäße zur Aufnahme von Flüssigkeiten verwendbar machte. Dabei blieb jedoch der Scherben noch so porös, daß man solche großen, flaschenartigen Gefäße mit Vorteil zum Aufbewahren von Trinkwasser benutzte, das infolge der starken Verdunstung an der Oberfläche der porösen Wandung stets kühl blieb.

Um die Tongefäße vollkommen wasserdicht zu machen, bedurfte es indessen eines glasartigen Überzuges, der *Glasur*, welche schon die alten Ägypter sehr wohl anzubringen verstanden, und nicht nur für Gefäße, sondern auch für Steine, Fliesen, kleine Statuetten und dergl. in großer Farbenpracht verwendeten. Dabei besteht auffallenderweise die Grundmasse, oder wie wir heute noch fälschlich sagen, der „Scherben“ dieser glasierten Gegenstände, speziell persischen Ursprungs, oft neben geringen Mengen Tonerde und Kalk zu fast 95 % aus Kieselsäure. Es handelt sich dabei teilweise um bearbeiteten, natürlichen Sandstein, teilweise um künstlich verfestigte, wenig tonhaltige Sande, auf denen sich nach neueren

Untersuchungen farbige Glasuren von wundervoller Farbwirkung ohne Schwierigkeit anbringen lassen.

Während die Herstellung von farbig glasierten Fliesen, Steinen, Reliefs usw. der rein persischen Kunst eigentlich ist, welcher sie die Araber bzw. Mauren entlehnten, die sie nach Spanien brachten, erreichte die eigentliche Töpferkunst, d. h. die Erzeugung kunstvoll geformter und reich bemalter Gefäße, ihren Höhepunkt im alten Griechenland. Zur Zeit der Römerherrschaft wurde sie dann nach Italien verpflanzt, und von den Römern, die auf diesem Gebiete selbst wenig hervorbrachten, wurden die typisch griechischen Formen beibehalten, welche später vielfach irrtümlich als römisch bezeichnet wurden.

Erst später gelangte auch die Kunst der Perser durch die erwähnte Vermittelung der Araber und Mauren über Nordafrika, Spanien und Frankreich nach Italien, wo man speziell diese Glasurtechnik der eigentlichen Töpferei nutzbar machte. Von der Insel Majorka stammt offenbar die Bezeichnung Majolika für die mit farbenprächtigen, meist opaken Glasuren versehenen Töpfereierzeugnisse, wie sie hauptsächlich von der Familie des „Lucca della Robbia“ hergestellt wurden, der die besondere Technik der zinnoxydhaltigen Glasuren bearbeitete. Sie erreichte ihren Höhepunkt etwa um die Mitte des 16. Jahrhunderts, und die danach hergestellten Produkte führen noch heute nach dem Hauptfabrikationsort in Italien, Faenza, die Bezeichnung „Fayence“. In Deutschland war diese Technik durch Hirschvogel in Nürnberg vertreten, während die Glanzzeit der französischen Fayenceen mit dem Namen eines Bernard Palissy aufs engste verknüpft ist.

Von erheblich größerer Bedeutung sollte indessen noch die Fayence der Holländer, die sogen. Delfter Ware, werden, die den Kampf gegen das von Portugiesen und Holländern eingeführte Porzellan des Orients zu bestehen hatte. Nachdem jedoch dessen Herstellung im 18. Jahrhunderts dem Alchimisten Böttger gelungen war, wurde sie schnell in den Hintergrund gedrängt.

Schon etwa zehn Jahrhunderte früher als die ersten deutschen Porzellansfabriken (aus diesen im 18. Jahrhundert gegründeten Fabriken sind die jetzigen Manufakturen zu Meißen, Berlin, Nymphenburg, Kopenhagen und Sèvres hervorgegangen) verstanden die Chinesen Porzellan herzustellen, dessen Blütezeit dann etwa in das 16. Jahrhundert fällt. Das Porzellan unterscheidet sich von den bis dahin bekannten Tonwaren hauptsächlich durch seinen vollkommen dichten, wasserundurchlässigen transparenten Scherben, sowie seine rein weiße Farbe. Infolge der verschiedenartigen Versuche zu seiner

Herstellung entstanden natürlich im Laufe der Jahre verschiedene Abarten desselben, die noch heute nach der Art ihrer Erzeugung benannt und bewertet werden. Erwähnt sei nur das französische Frittenporzellan der Nationalmanufaktur von Sèvres, englisches Knochenporzellan und das dem Steinzeug verwandte Wedgwoodporzellan, deren Unterscheidung weiter unten erläutert werden wird.

Die Herstellung des dem Porzellan verwandten feinen Steinzeugs wurde besonders in Japan gepflegt und erreichte dort ihren Höhepunkt, so daß man vielfach die Bezeichnung Porzellan auf japanisches Feinsteinzeug angewendet findet. Der Scherben des letzteren ist ebenfalls dicht und von einheitlicher, im Vergleich mit Porzellan indessen nicht weißer, sondern grauer Farbe. Auch in Deutschland bemüht man sich seit einiger Zeit um die Herstellung feinen Steinzeuges wieder mehr, nachdem dieses hauptsächlich am Mittelrhein heimische Gewerbe infolge mangelnder Ausbildung des handwerklichen Nachwuchses im Kampfe mit den feineren Erzeugnissen der Steingutindustrie und in Verkennung der hochzuschätzenden Widerstandsfähigkeit des Steinzeugscherbens fast dem Untergange geweiht schien.

Die Erzeugnisse der in England entstandenen, aber auch in Deutschland rasch emporgeblühten Steingutindustrie, stellen lediglich eine feine Irdeware vor, die vor der gewöhnlichen nur den feineren, einheitlich gefärbten, und zwar beim Steingut weißen Scherben voraus hat, der eine mannigfaltigere Dekorationsmöglichkeit bietet, als das beim farbigen Scherben oder der grobkörnigen Masse der gewöhnlichen Irdeware der Fall ist, welche das ebenfalls in Deutschland vielfach heimische Töpfergewerbe liefert.

Unter gewöhnlicher Irdeware werden allgemein die Erzeugnisse handwerklicher Töpferkunst verstanden, denen meist unansehnlicher, nicht einheitlich gefärbter, mehr oder weniger grobkörniger Scherben eigen ist, wie ihn die ordinären Naturtöne liefern, ohne daß ihnen eine weitergehende mechanische Reinigung zuteil geworden wäre. Es gehört außer den Ziegeln, Dachsteinen usw. hauptsächlich das ordinäre Topfgeschirr hierher, welches neuerdings schwere Existenzkämpfe mit den wohlfeilen Erzeugnissen der Blechemailleindustrie zu bestehen hat, und infolgedessen immer mehr an Boden verlieren würde, wenn man nicht den drohenden Zerfall des Töpfergewerbes durch staatliche Hilfsmittel aufzuhalten versuchte. Zu diesem Zwecke sind keramische Fachschulen gegründet worden, deren Aufgabe es ist, jungen Leuten, welche sich der keramischen Industrie widmen wollen, die für die Anforderungen der Gegenwart

notwendige technische und künstlerische Ausbildung zu geben, um so der Industrie leistungsfähige Kräfte zuzuführen und das Töpfergewerbe zu beleben. Wie bereits erwähnt, sind diese wenigen Schulen die einzigen staatlichen Einrichtungen, an welchen praktische Keramik als Unterricht betrieben wird.

Seitdem die Keramik sich von der Empiric frei gemacht, d. h. die von früher her gewohnte Methode der Glasur- und Massbereitung verlassen hat, welche auf der Erfahrung von Fabrikmeistern, Glasurtechnikern usw. beruhte und auf Grund von Rezepten vorgenommen wurde, ist an Stelle dieses Rezeptunwesens eine zielbewußte, systematische Versuchsarbeit getreten, welche auf der genauen Kenntnis der Versatzmaterialien bezüglich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften gegründet ist. Es muß deshalb beim Unterricht von einfach zusammengesetzten, verhältnismäßig reinen Materialien ausgegangen werden, deren Wirkung möglichst in die Augen springend ist und sich durch die physikalischen und chemischen Grundsätze ohne weiteres erklären läßt.

Hierauf weiterbauend, können dann folgerichtige Schlüsse auf die Wirkung komplizierter zusammengesetzter Rohstoffe gezogen werden, wie sie meist die Natur in großen Mengen und reichhaltiger Auswahl bietet. Nur ist zu ihrer Verwendung nötig, daß eine ständige Kontrolle derselben durch Anfertigung von Analysen stattfindet, ein Umstand, den man früher meist als recht nebenschließlich betrachtete, und dessen Nichtbeachtung häufig Veranlassung zu großen Mißserfolgen gegeben hat. Man mußte deshalb meist von der Benutzung solcher Materialien abscheuen, obwohl sie vielleicht billig zur Verfügung standen und mit viel Nutzen hätten verwendet werden können.

So ist denn die ganze moderne Keramik auf rein chemischer und physikalischer Grundlage aufgebaut, und es muß wundernehmen, wie erstaunlich wenig Interesse man der gesamten umfangreichen Tonindustrie an den Pflegestätten dieser Wissenschaften entgegenbringt oder, hoffen wir, entgegengesetzt hat; sind doch die Ergebnisse der Silikatsforschung bis heute noch so außerordentlich geringfügig, wie es in Ansehung des enorm verbreiteten Gebietes kaum möglich erscheint. Nicht einmal von den einfachsten Silikaten weiß man wesentlich mehr, als daß sie eben chemische Verbindungen der Kieselsäure mit diesen oder jenen Basen sind, während von den höhermolekularen Verbindungen so gut wie gar nichts festgestellt wurde. Nachgewiesen ist, daß das Siliziumatom ähnliche Ketten zu bilden imstande ist, wie der Kohlenstoff, und daß die meisten glas-

artigen Körper eben solche mehratomigen — tri-, tetra-, hexa- usw. — Silikate vorstellen.

Selbst von der Grundsubstanz der gesamten Silikatsforschung, die hauptsächlich den Keramiker interessiert, der Tonsubstanz, kennt man keine Konstitution. Sie ist eine Verbindung von 2 Mol Kieselsäure mit 1 Mol Tonerde und enthält 2 Mol Wasser, die sie erst bei Rotglut verliert. Bei höherer Temperatur spaltet sie 1 Mol Kieselsäure ab und geht über in Sillimanit =  $SiO_4 \cdot Al_2O_3$ , den man in schön kristallisierter Form erhielt. Man hat die Tonsubstanz als Tonerdesilikat erklärt, mußte sie aber infolge der neueren Forschungsergebnisse, wonach sie Salze zu bilden imstande ist, als Säure auffassen, und nannte sie Alumokieselsäure oder Kaolinsäure (Tonsubstanz = Kaolin). Die Tonsubstanz ist das Kaolinitierungsprodukt des Feldspats, d. h. sie entsteht durch irgend einen nicht genügend erklärten Vorgang aus Feldspat bzw. feldspathaltigem Gestein. Als Ursachen dieses Vorganges werden die verschiedensten Agentien genannt. Während die einen eine einfache Verwitterung infolge der Einwirkung von Kohlensäure und Wasser annehmen, machen andere die Humussäuren für die Zersetzung verantwortlich, wieder andere glauben an den Einfluß von vulkanischen Gasausströmungen sauren Charakters oder gar an die Zerstörung des Gesteins durch Mikroorganismen. Einwandfrei nachgewiesen ist bisher keine dieser Theorien, ebensowenig ist die Synthese dieses so überaus einfach zusammengesetzten Körpers restlos gelungen.

Aus alledem mag zur Gentige hervorgehen, daß die Schwierigkeiten bei der Erforschung der komplizierter zusammengesetzten Silikate ins Ungemessene wachsen, wenn man berücksichtigt, daß in den sogen. Gläsern ja nicht rein chemische, wohlcharakterisierte Verbindungen, sondern vielfach wohl Schmelzflüsse vorliegen, deren einzelne Bestandteile keineswegs immer nach chemischen Grundgesetzen zu wohldefinierbaren Körpern zusammen treten.

Indessen gehören ja die diesbezüglichen Untersuchungen keineswegs in den Rahmen eines keramischen Praktikums, sie sollen vielmehr der rein wissenschaftlichen Erforschung der gesamten Silikatchemie vorbehalten bleiben. Die eigentliche Keramik soll sich lediglich mit der Herstellung solcher Erzeugnisse befassen, deren Hauptbestandteile Kieselsäure und Tonerde sind neben meist unwesentlichen Mengen anderer, entweder schon in dem Rohmaterial enthaltener oder absichtlich zur Hervorbringung bestimmter Eigenschaften zugesetzter Stoffe: Dabei ist es eine der bedeutendsten und vornehmsten Aufgaben der praktischen Keramik, die von der

Natur gebotenen Schätze in möglichst ausgedehntem Maße ihren Zwecken nutzbar zu machen, was natürlich eine eingehende Untersuchung solcher Materialien hinsichtlich ihrer chemischen Zusammensetzung und ihres physikalischen Verhaltens zur Voraussetzung macht. Erst die genaue Kenntnis der Zusammensetzung solcher Rohstoffe ermöglicht ihre vorteilhafteste Ausnutzung zur Herstellung von Massen und Glasuren, welche man nach fest umgrenzten Leitsätzen und bestimmten Typen rechnerisch zusammenzustellen gewohnt ist. Von den diesbezüglichen grundlegenden Arbeiten Segers sind als die bedeutendsten hervorzuheben: 1. Die Einführung der sogen. rationellen Analyse der Tone, die er in Gemeinschaft mit Aron bearbeitete. Sie ergibt das Mengenverhältnis zwischen dem Tonsubstanz-, Quarz- und Feldspatgehalt solcher Tone, die außer diesen drei Hauptbestandteilen wesentliche Mengen von Verunreinigungen nicht enthalten und deshalb hauptsächlich zur Herstellung besserer Massen Verwendung finden können. 2. Die Schaffung der Segerformel, d. h. einer Molekularformel für Silikatgemische, welche deren Zusammensetzung in deutlicher Übersichtlichkeit erscheinen läßt und einen gewissen unmittelbaren Vergleich der voraussichtlichen Schmelzbarkeit von verschiedenen Gemischen schon bei deren rechnerischer Zusammensetzung zuläßt.

Diese beiden Faktoren haben dann auch eine tiefgreifende Umgestaltung der gesamten keramischen Versuchsarbeit ermöglicht und zur Folge gehabt, daß heute durch rechnerische Überlegung und richtige Deutung von Analysenergebnissen ein gut Teil der früher durch Herumprobieren vollkommen nutzlos vergeudeten Arbeitszeit und Materialwerte erspart bleibt.

Unter Ton, dem Urstoff der Keramik, werden im allgemeinen die natürlichen Zersetzungspprodukte aus feldspathaltigem Gestein verstanden, die entsprechend ihren Ablagerungsverhältnissen in mehr oder weniger reinem Zustande gefunden werden. Dabei entstehen auf primärer Lagerstätte durch den Kaolinisierungsvorgang Rohkaolin, durch Verwitterung gleichzeitig Verwitterungsrückstände. Letztere ergeben dann infolge des natürlichen Schlammvorganges durch die Tageswässer leicht schmelzende, alkalireiche Tone, während aus dem Rohkaolin die tonigen, alkaliarmen Bestandteile herausgewaschen werden, welche eine große Feuerbeständigkeit besitzen und dann ebenso wie die ausgeschlammten alkalireichen Tone auf sekundärer Lagerstätte zur Ablagerung kommen. Durch das Zusammenschlamm der beiden Zersetzungspprodukte entstehen gemischte Tone, deren Feuerbeständigkeit von dem Mischungsverhältnis abhängig ist.

Natürlich werden durch den Schlämmprozess mitunter auch die Verwitterungsprodukte fremder Gesteinsarten dem Schlämmprodukte einverlebt werden, und so durch Aufnahme von Sand, Eisenoxyd, Glimmer, kohlensauren Erdalkalien, Braunstein usw. auf zweiter oder erst dritter Lagerstätte sich Ablagerungen bilden, welche außer Tonsubstanz mehr oder weniger erhebliche Mengen dieser Verunreinigungen enthalten. Es sind dies die gewöhnlichen Ziegel-, Töpfer- oder Fäyencetone, wie sie gewöhnliche Lehme, Löß, Mergeltonne und dergl. vorstellen.

Wenn auch über die Art der Feldspatzersetzung, bezw. über die dabei wirksamen Kräfte in der Silikatforschung noch Meinungsverschiedenheiten bestehen, so wird doch als Endprodukt der Zersetzung, wenigstens für unser Klima, allgemein der Kaolin angenommen, und zwar mit der Formel:  $2 \text{SiO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Dagegen hat man in südliehren Breiten noch kieselsäureärmer Verbindungen beobachtet, von denen hauptsächlich der Laterit zu erwähnen ist, der gewissermaßen eine Tonsubstanz mit erheblich verminderter Kieselsäuregehalt vorstellt. Schließlich sei auch noch ein reines Tonerdehydrat, der Hydrargillit genannt, der mit der Formel  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$  als das äußerste Endprodukt des Feldspatzersfalls angeschen werden kann. Als Zwischenprodukt kommt dann noch der Bauxit in Frage, ein mehr oder weniger Eisenoxydhydrat enthaltender kieselsäureärmer Laterit, der meist als Verwitterungsprodukt des Basalts gilt. Er wird auch in unseren Breiten gefunden, und läßt deshalb vermuten, daß hier in früheren Zeitperioden tropisches Klima geherrscht hat.

Jedenfalls haben wir es in der Tonsubstanz oder dem Kaolin mit dem hauptsächlichsten Vertreter derjenigen Naturprodukte zu tun, welche von jeher vermöge ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften die Grundlage jeder keramischen Betätigung bildeten. Darüber, wie sich diese Eigenschaften äußern, wozu sie nutzbar gemacht werden können, welche Rolle überhaupt die Tonsubstanz in der Keramik spielt, wird noch wiederholt in folgendem die Rede sein. Mit einer zweckentsprechenden Untersuchung der Rohmaterialien beginnend, sollen Formgebung, Masse- und Gläserbereitung, Brenn- und Dekorationsverfahren nacheinander besprochen werden, soweit die Ausführung der einzelnen Arbeiten ohne Zuhilfenahme von umfangreichen maschinellen Einrichtungen unter Anwendung handwerklicher Hilfsmittel im Laboratorium möglich und wünschenswert erscheint.

## B) Allgemeiner Teil.

### Die Herstellung keramischer Erzeugnisse.

---

#### Tongewinnung und Massebereitung.

Nur in sehr seltenen Fällen gelangen die Tone in rohem Zustande, d. h. so wie sie abgebaut werden, zur Verarbeitung, wenn man von der Herstellung ordinärer Bauziegel absehen will. Häufig bedarf jedoch auch hierfür das Rohmaterial, welches meist im Tagebau gewonnen wird, insofern einer Zubereitung, als einmal das Aussondern von gröberen Steinen oder das Zerkleinern derselben mit Hilfe eines Kollerganges notwendig wird, oder aber eine gewisse Magerung fetter Tone durch Zusatz von Sand erforderlich ist. In beiden Fällen hat indessen vor dem Einfüllen des Rohgutes in die Ziegelpresse eine gute Durchmischung desselben, verbunden mit dem erforderlichen Wasserzusatz zur Erreichung eines bestimmten Feuchtigkeitsgrades, stattzufinden.

Die Gewinnung des Tones geschieht, wie gesagt, entweder im Tagebau durch Abräumen der etwa übergelagerten Schichten von Humusboden, Sand und dergl., sowie einfaches Abstechen der tonigen Schichten, oder aber, wenn das Tonlager erst in beträchtlicher Tiefe angetroffen wurde (häufig handelt es sich auch um unzusammenhängende linsenförmige Nester), durch regelrechten bergmännischen Förderbetrieb, welcher den Bau von senkrecht bis durch das Tonlager durchgeführten Schächten erforderlich macht. Jedoch auch dann gestaltet sich die Tonsförderung in der Regel recht einfach, da ja nur meist sehr unbedeutende Tiefen oder, wie der Bergmann sagt, Teufen dabei in Betracht kommen. An Hand der Bohrungsergebnisse gräbt man einfach quadratische oder auch runde Schächte von 2 bis 3 qm Querschnitt, wobei Sprengarbeiten bezw. die Anwendung von Sprengmitteln nach Möglichkeit vermieden werden, und verschalt diese mit Grubenholz, dessen Stärke natürlich der Tiefe des Lagers oder vielmehr dem Gebirgsdruck entsprechend gewählt werden muß. Dabei sind weitgehende Sicherheitsmaßregeln zu beobachten, welche von den maßgebenden Polizei-

behörden vorgeschrieben werden und der „Allgemeine Bergpolizeiordnung“ entnommen sind.

Auf Grund der Untersuchungsergebnisse, welche über das Verhältnis von Feinton zu größeren Bestandteilen, über die Art der Verunreinigungen, über Plastizität usw. Aufschluß geben, wird aus dem rohen Tone die sogen. Arbeitsmasse hergestellt. Diese muß einen gewissen Feinheitsgrad besitzen, welchen man kontrolliert, indem man die wässrige Aufschlämmlung der Masse ein Sieb von bestimmter Maschenweite passieren läßt. Zu dem Zweck können die größeren Bestandteile des Tones, falls die chemische Untersuchung ihre Unschädlichkeit ergeben hat, auf sogen. Masmühlen, meist Kugelmühlen, gemahlen und mit dem Feinton zusammengeschlämmt werden, oder sie müssen durch den Schlammprozeß aus dem rohen Ton entfernt werden. Gleichzeitig können dabei dem Ton zur Erreichung einer bestimmten Massezusammensetzung andere fein gemahlene Zusätze einverlebt werden. Es handelt sich bei diesen Zusätzen in der Regel um solche, die eine Auflösung oder Verdichtung der Masse bewirken. Im ersten Falle wird man Sand oder gebrannten Ton, im letzteren Flüßmittel, wie alkalische Erden oder alkalihaltige Gesteinsarten (Feldspat und dergl.) zur Anwendung bringen. Dem fertig gemischten Massebrei muß dann das überschüssige Wasser entzogen werden, damit die Masse nur den für die Verarbeitung erforderlichen Feuchtigkeitsgrad erhält. Jetzt kann mit der

### Formgebung

begonnen werden, die, entsprechend der Verschiedenheit der Erzeugnisse, recht abweichend voneinander sein kann. Sie geschieht entweder aus freier Hand und ist dann eine mehr oder weniger künstlerische, oder mit Hilfe von Formen bzw. Schablonen auf mechanischem Wege. Was das Formen aus freier Hand betrifft, so ist darunter in der Hauptsache die handwerkliche Kunst des Töpfers bei der Herstellung von Topfgeschirr, Vasen und dergl. auf der alten Töpferscheibe, der eigentlichen Freidrehscheibe, zu verstehen. Diese besteht, wie Fig. 1 zeigt, aus dem sogen. Scheibenkopf, einem auf einer senkrechten Welle befestigten kleinen Holztisch, welcher den Masseballen trägt und samt diesem durch die in Fußhöhe des Töpfers auf der Welle angebrachte Schwungscheibe mit den Füßen in rotierende Bewegung gebracht werden kann. Durch die Handfertigkeit des Arbeiters gelingt es, aus dem Masseklumpen selbst recht komplizierte Hohlformen herzustellen, deren mehr oder weniger geschmackvolles Ausschen der Übung, Handfertigkeit und dem künst-

lerischen Empfinden des Ausführenden durchaus entspricht. Als primitivste Form für die Formgebung auf mechanischem Wege darf wohl der für die Herstellung von Ziegelsteinen verwendete Holzrahmen gelten, der auf einer ebenen Unterlage mit Ziegelmasse gut ausgefüllt, an der Oberkante mit einer Holzleiste abgestrichen und nach kräftigem Aufsetzen des Ganzen auf den Boden ohne Schwierigkeit von dem rohen „Formling“ abgehoben wird.

An Stelle dieses Rahmens ist längst die Ziegelpresse eingeführt, eine Art Misch- und Knetmaschine, welche die einerseits



Fig. 1. Gewöhnliche Töpferscheibe zum Freidiehen.

eingefüllte Ziegelmasse gut homogenisiert und auf der anderen Seite durch eine der größten Fläche des Ziegels entsprechende Öffnung, das sogen. „Mundstück“, als Strang austreten lässt, von welchem durch an einen beweglichen Hebel gespannte Stahldrähte drei, vier und mehr Ziegel auf einmal abgeschnitten werden. Durch entsprechende Ausbildung des Mundstückes können mit derselben Maschine auch alle möglichen Fassonsteine hergestellt werden.

Das eigentliche „Freidrehen“ hat heute in der Technik nur noch untergeordnete Bedeutung, da es handwerklich gebildete und geübte Arbeiter erfordert, die teuer bezahlt werden. Es werden deshalb meist nur ausnahmsweise große oder originell geformte Stücke auf der Freidrehscheibe hergestellt, während sie in der

Hauptsache zur Bereitung der „Hubel“ dient, d. h. einfach aufgedrehter Massestücke, die einer Gipsform annähernd angepaßt sind, in oder über welcher sie später fertig geformt werden. So ist denn allgemein die „Gipsform“ für alle technischen und künstlerischen Formereien unentbehrlich geworden. Sie stellt die Urform oder Mutterform vor für alle derart geformten und gegossenen Formstücke, die ja, denken wir nur an Servicestücke, durchweg genau gleiche Ausmaße haben sollen und müssen. Die Mutterform, das Negativ des eigentlichen Formlings, wird mit einem Tonstrang auf

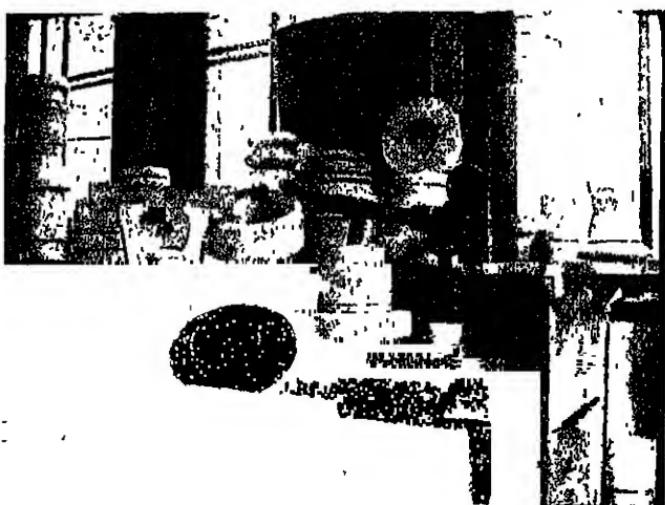


Fig. 2. Schablonenscheibe zum Eind- und Überdrehen.  
Der Schablonenhalter trägt die der Form des Gefäßes entsprechende Schablone, die jedoch nicht unbedingt sein darf, wie etwa die seitlich sichtbare Form mit Handschablone. Links neben dem Scheibenkopf aus Gips liegt eine Tellerform zum Überformen.

dem Scheibenkopf festgeklebt, mit einem Masseballen oder dem der Form entsprechend vorgebildeten Hubel ausgelegt, und dann wird mittels Schablone aus Zinkblech das Stück durch „Eindrehen“ oder „Überdrehen“ fertiggestellt. Fig. 2 zeigt eine Drehscheibe mit dem Schablonenhalter, sowie eine zum Eindrehen und eine zum „Überformen“ eingerichtete Gipsform.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß auch mit Hilfe der Gipsform sich auf der Drehscheibe nur solche Körper formen lassen, die in der Hauptsache kreisrund geformt sind, abgesehen von kleinen, mehr oder weniger tiefen Reliefsverzierungen, wie sie leicht in Gips anzubringen sind. Davon abweichende und künstlerisch modellierte Formen, wie sie figurliche Plastiken in Gruppen oder Ornamenten zeigen, werden ebenfalls aus Gipsformen, aber mit der

Hand geformt oder auch nach Verflüssigung des Massebreies gegossen. Fig. 3 zeigt eine zum Ausformen mit der Hand bestimmte Gipsform einer verzierten Ofenkachel, sowie eine Gießform, fertig zum Herausnehmen des Gußstückes.

Bevor die Herstellung der Gipsformen besprochen werden soll, sei noch erwähnt, daß bei dem Formen auf der Drehscheibe alle weiter aus der Form herausspringenden Teile des Stücks, wie Henkel, Tülle und dergl., naturgemäß nicht mitgeformt werden. Diese müssen vielmehr in eigens dazu erforderlichen Formen für sich hergestellt werden und können erst nachher in noch feuchtem Zustand mit wenig Massebrei an den Topfkörper angeklebt oder, wie man sagt, „angarniert“ werden. Ebenso werden bei figürlichen Darstellungen meist Körper und Gliedmaßen getrennt geformt und nachher zusammengesetzt, zumal die Gipsformen viel zu kompliziert ausfallen würden, wie die Beschreibung ihrer Herstellung zeigen wird.

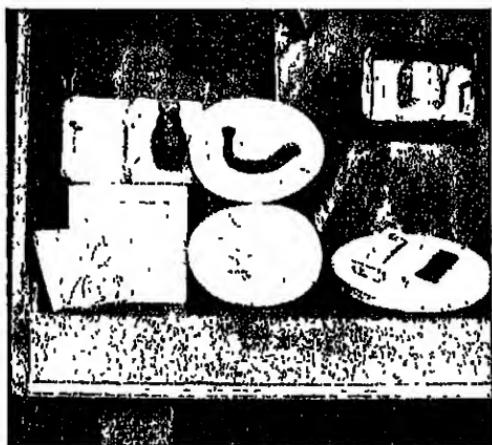


Fig. 3. Gipsformen und ihre Herstellung. Links unten befindet sich die Form einer stark reliefierten Fliese zum Einformen mit dem herausgenommenen Formling. Darüber steht eine aus dem Massebreie genommene Gießform mit dem noch frischen Gußstück. Rechts daneben ist das Ausquetschen eines Henkels in der Quetschform veranschaulicht. Die Gipsform rechts unten trägt eine zur Ausformen von Probelegeln dienende Form mit Formling. Oben rechts sieht man die zur Herstellung der zweiten Formhälften vorbereitete Hilfste eine Gießform mit dem darinliegenden Modell und den seitlich eingeschnittenen Schloßern. Die um das Ganze gelegte, zur Aufnahme des Gipsbreies dienende Wandung besteht aus dünnem Bleiblech.

Die Technik der Gipsformerei ist viel zu umfangreich, als daß sie hier eingehend behandelt werden könnte. Vielmehr soll hier nur eine Übersicht gegeben werden über die Manipulationen, welche erforderlich sind, um die Herstellung von Kopien nach einem vorliegenden Stück mit Hilfe der Gipsform zu ermöglichen. Zu dem Zweck muß zunächst ein „Modell“ des Gegenstandes hergestellt werden, nach welchem die Form zur Vervielfältigung eingerichtet wird. Dieses Modell wiederum hat dem Gegenstand zu entsprechen, mit Berücksichtigung der dem Massebrei bis zum erfolgten Garbrande zukommenden Schwindung, d. h. der innerhalb dieses Zwischenraumes vor sich gehenden Volumenverminderung, welche durch den Verlust von Feuchtigkeit und Konstitutionswasser, sowie die infolge

von Sinterungserscheinungen hervorgerufene Verdichtung der Tonmasse bedingt wird. Das Modell muß also in jedem Fall größer sein als der zu vervielfältigende Gegenstand.

Die Herstellung dieses Modells entspricht im wesentlichen der Tonformerei und geschieht entweder so, daß ein frisch gegossener Gipsklotz auf der sogen. Gipsabdrehscheibe in den erforderlichen Dimensionen dem Gegenstand genau entsprechend abgedreht wird, während hervorspringende Teile, wie Henkel, Tüllen und dergl., für sich besonders aus Gipsstücken mit der Hand geschnitten oder etwaige Verzierungen nach dem Abdrehen der Hauptformen angebracht werden. Oder aber es werden figürliche Gegenstände in entsprechender Vergrößerung von der Hand des Künstlers in besonders plastischem Ton modelliert und unter Abtrennung abstehender Gliedmaßen vom Körper zum Abgießen der Mutterform vorbereitet.

Nachdem das Modell mit einer alkoholischen Schellacklösung gut überstrichen ist, welche das Festkleben der es später umgebenden Ton- und Gipsmassen verhindern soll, wird es bis genau zur Hälfte, also bis zur Längsschnittlinie, in knethare Tonmasse gebettet, die ihrerseits in einer den Größenverhältnissen des Modells entsprechenden Abmessung, aber bis zur doppelten Eigenhöhe (siehe Fig. 3) von einem aus dünnem Blech, Pappe, Holz oder dergl. bestehenden Rahmen umgeben wird. Der über das Tonbett hinausragende Rahmen vermag dann den mit Wasser zu flüssigem Brei angemachten Gips aufzunehmen, welcher nach dem Abbinden und vorsichtigen Entfernen des Rahmens ohne weiteres von dem in Ton gebetteten Modell abgehoben werden kann und den genauen Abguß der einen Hälfte des letzteren als Hohlform oder Negativ zeigt. Um dieses zu vervollständigen, wird die Schnittfläche glatt geschliffen, und, um ein genaues Zusammenpassen mit der später abzugießenden zweiten Hälfte der Form zu gewährleisten, werden an dem äußeren Rande Aussparungen eingeschnitten (siehe Fig. 3), welche mit den entsprechenden Vorsprüngen der zweiten Hälfte die sogen. „Schlösser“ bilden. Damit die Gipsform gleichzeitig eine Eingießöffnung erhält, kann man an dem oberen Ende des Modells einen zylindrischen Fortsatz anbringen, der beim Abgießen bis an den Rahmen heranreicht. Nachdem dann die fertige Hohlform gut mit dickflüssiger Schmierseife überstrichen und wieder mit dem Rahmen umgeben ist, wird in derselben Weise wie vorher bei eingelegtem Modell die zweite Hälfte mit Gipsbrei ausgegossen, die nach wenigen Minuten, sobald der Gips abgebunden hat (was sich durch Auftreten

einer nicht unbedeutenden Erwärmung bemerkbar macht) abgenommen und fertig geputzt werden kann.

Es ist ohne weiteres ersichtlich, daß diese einfachste Methode zur Herstellung von Gipsformen selbstverständlich auch nur zur Vervielfältigung sehr einfach gesetzter Gegenstände angewendet werden kann. Für kompliziertere Figuren ist die Anfertigung der Gipsform dagegen mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft, welche sich hauptsächlich auf die vorteilhafteste Zerlegung der Form beziehen. Eine solche wird immer da erforderlich, wo das Modell hervorspringende Partien hat, die in der Form so anzuordnen sind, daß die größte Schnittfläche durch ihren Scheitelpunkt geht. Nur dann ist es möglich, den Formling unbeschädigt aus der Form herauszunehmen. Um diese Schnittflächen nun immer so anbringen zu können, sind mitunter eine ganze Menge sogen. „Keilstücke“ erforderlich, welche, lose aneinander liegend, von einer größeren äußeren Schale zusammengehalten und zu einer Form vereinigt werden, hauptsächlich dann, wenn an dem Formling sogen. „Garnierstellen“ aus bestimmten Gründen vermieden werden sollen. Andernfalls können, wie schon oben erwähnt, für alle solche hervorspringenden Partien besondere Formen hergestellt und die einzelnen Stücke nachher durch Ankleben mit Massebrei zusammengesetzt werden. Indessen geben Garnierstellen im Brände leicht Veranlassung zur Rissebildung, falls das Garnieren nicht mit größter Vorsicht ausgeführt wurde.

Alle die verschiedenen Methoden zur Anfertigung von Formen hier zu besprechen, würde, wie gesagt, viel zu weit führen. Es sei deshalb nur bemerkt, daß gerade die Gipsgießerei in den modernen keramischen Betrieben einen der wichtigsten Zweige der gesamten Fabrikation vorstellt, zumal von der mehr oder weniger praktischen Ausführung der Formen ein gut Teil der Gesamtproduktionsfähigkeit eines Werkes abhängt, indem durch zweckentsprechende Einrichtung der Form unter Umständen viel Arbeit an Putzen und Garnieren gespart und gleichzeitig unangenehme Schwierigkeiten beim Brennen vermieden werden können.

Der Einrichtung der Gipsform entsprechend geschieht die Gewinnung der rohen Formlinge auch auf ganz verschiedene Weise. Das sogen. Einformen findet statt bei Hohlgefäßen, mehr oder weniger tiefen Schlüsseln, Ofensimsen, Bauornamenten und dergl. Wenn es die Form zuläßt, verwendet man dabei mit Vorteil die Eindreh- oder Schablonenscheibe (siche Fig. 2). Übergeformt werden meist flache Schlüsseln, Teller, Untertassen usw., indem ein

dünnes, ausgewalztes oder auf der Scheibe breitgedrehtes Masseblatt über die Form gelegt, mit dem Schwamm sanft angedrückt und schließlich ebenfalls mit Hilfe der Schablone abgedreht wird.

Das neuerdings am meisten in der Steingutindustrie verbreitete Verfahren benutzt überhaupt keine formbare Masse mehr, sondern einen ganz dünn angemachten Massebrei, sogen. „Schlicker“, welcher sichgießen läßt. Man füllt damit die mit einer Eingießöffnung versehenen Formen bis zum Rande an und beläßt die Füllung kurze Zeit in der Form. Infolge der saugenden Kraft des Gipses wird dem Schlicker dann an den Berührungsflächen schnell das Wasser entzogen, so daß sich hier eine in sich fest haftende Masseschicht bildet, deren Stärke man durch Anschneiden an der Gießöffnung kontrollieren kann. Ist sie einige Millimeter stark geworden, so kehrt man die Form um und läßt den überschüssigen Schlicker wieder herauslaufen. Nach wenigen Minuten ist dann die an der Form fest anliegende Masseschicht so weit angesteift, daß man die Gipshülle entfernen kann, ohne den Formling zu deformieren. Dann kann unverzüglich die Form wieder voll gegossen und so hintereinander zehn und mehr Formlinge aus derselben Form erhalten werden, welche dann getrocknet und weiter verwendet werden kann.

Seine außerordentlich große Verbreitung verdankt das Gießverfahren indessen der Beobachtung, daß Alkalialösungen, insbesondere Sodalösung, in geringer Menge dem Massebrei zugesetzt, eine mitunter ganz bedeutende Verflüssigung des letzteren hervorzurufen imstande sind. Infolgedessen ist es möglich, beim Anmachen der sogen. Gießmassen nicht unerhebliche Mengen Wasser zu ersparen, welche ohne Sodazusatz zur Erzielung der Gießfähigkeit nötig sein würden und beim Gießen selbst von der Gipsform aufgesaugt werden müßten, so daß diese in viel kürzerer Zeit unbrauchbar werden würde. Es ist deshalb an die Verwendung von Alkalilösung eine recht wesentliche Erhöhung der Leistungsfähigkeit geknüpft, welche das Verfahren ohnedies schon gegenüber der Handformerei mit Formmasse vorstellt.

Die Anwendung des Gießverfahrens ist eine überaus mannigfache, so daß selbst größere Werkstücke, wie Klossetbecken, Waschtische und dergl. heutzutage nur noch in seltenen Fällen geformt werden, da sich die Einrichtung der zwar mitunter recht umfangreichen Gießformen gut bezahlt macht. Letztere sind in der Regel in den Gießställen in großer Anzahl aufgestellt und werden durch besondere Rohrleitungen von einem höher liegenden Vorratshälter

aus gespeist. Allerdings müssen diese Formen des Öfteren nachgefüllt werden, damit eine überall gleichmäßige, größere Scherbenstärke erreicht wird.

Ein weiteres mechanisches Verfahren zur Formgebung bildet das Stanzen und Quetschen. Es geschieht entweder in zweiteiligen Gipsformen (siehe Fig. 3) mit der Hand oder aber aus Stahlformen mit der Stanzmaschine. Im ersten Falle handelt es sich meist um die Herstellung von Garnierungsstückchen, wie Henkel, Tüllen, Flachornamenten usw., indem die eingelegte Formmasse durch Aufeinanderpressen der beiden Formhälften mit der Hand diese ausfüllt und ein etwa vorhandener Überschuß durch hierfür angebrachte Öffnungen austreten soll. Auf maschinellem Wege ausgestanzt werden meist nur Gegenstände kleineren Umfanges, wie sie als Hilfsmittel beim Einsetzen in die Brennöfen benötigt werden, um ein Zusammenbacken der einzelnen Stücke zu verhindern. Außerdem werden vielfach auch Ofenkacheln und die sogen. Kapseln, d. h. Kästen von verschiedenem Querschnitt, welche das Brenngut im Ofen beherbergen, dieses vor schädlichen Einwirkungen der Flugasche schützen sollen und durchweg aus Schamotte, einer grobkörnigen, im Feuer nur sehr wenig schwindenden Masse, hergestellt werden, mit besonderen konstruierten Kachel- und Kapselpressen geformt. Zum Zwecke des Stanzens werden die Massen in der Regel mit leichtflüssigen Ölen, wie Petroleum u. a., angemacht, wodurch ein leichtes Loslassen von den Stahlformen ermöglicht wird. Die Herstellung von Fliesen geschieht meist in der Fliesenpresse, indem trockene Masse in Stahlformen einem Druck von 200 bis 300 Atmosphären ausgesetzt wird.

### Das Trocknen, Glasieren und Brennen.

Ein Hauptaugenmerk muß bei der Herstellung keramischer Gegenstände auf den Trockenprozeß der rohen oder „grünen“ Ware gerichtet sein. Das Trocknen soll in der Regel möglichst langsam erfolgen, damit eine gewisse Gleichmäßigkeit erreicht wird, welche ein gutes Zusammenhalten des Werkstückes gewährleistet. Je größer also das letztere ist, um so langsamer muß es trocknen, wenn dabei das Auftreten von kleinen, oberflächlichen Rissen oder gar ein Zerspringen des ganzen Stücks vermieden werden soll. Es muß dem Wasser, welches wir als mechanisch anhaftend oder auch als Feuchtigkeit bezeichnen, Gelegenheit gegeben werden, an allen Stellen des Werkstückes gleichmäßig zu verdunsten. Wird diese Gleichmäßigkeit irgendwie beeinträchtigt, beispielsweise durch eine in

unmittelbarer Nähe aufgestellte Wärmequelle oder durch aus einer Richtung auftretenden Luftzug, so muß notwendigerweise infolge der partiellen, hierdurch bewirkten Trockenschwindung das Stück deformiert, unter Umständen sogar zertrümmert werden.

Zum Trocknen müssen also zweckmäßig möglichst ausgedehnte Räume zur Verfügung stehen, in welchen die Wirkung einer entfernten Wärmequelle auf möglichst großen Flächen zur Verteilung kommt, und das Auftreten scharfer Luftströmungen durch Türöffnungen usw. vermieden werden kann. Bei sehr unregelmäßig geformten Stücken bedient man sich häufig, um ein zu rasches Trocknen der vorspringenden Teile zu verhindern, eines recht einfachen Mittels, das darin besteht, daß man feuchte Tücher auf diese besonders gefährdeten Stellen auflegt. Schließlich muß berücksichtigt werden, daß die Werkstücke bei großer Scherbenstärke im Innern noch viel Feuchtigkeit enthalten können, während ihre Oberfläche schon ganz trocken erscheint. Ein solches Stück würde dann natürlich beim schnellen Anwärmen im Ofen unweigerlich zerspringen, indem die im Innern entwickelten gespannten Wasserdämpfe durch die Poren der Masse nicht schnell genug entweichen könnten und infolge des entstehenden Druckes den Scherben zertrümmern würden.

Soweit es sich um die Herstellung ordinärer oder grobkeramischer Erzeugnisse handelt, wird die lufttrockne oder „grüne“ Ware ohne weiteres mit dem aus den verschiedensten Materialien hergestellten dünnflüssigen Glasurbrei überzogen, indem man die Gegenstände in diesen Brei cintaucht und dann wieder gut abtropfen läßt. Das Tauchen muß mit einiger Schnelligkeit geschickt vorgenommen werden, weil sonst der noch rohe Scherben unter Umständen so weit erweicht, daß er in der Hand zusammenfällt. Das in dem Glasurbrei enthaltene Wasser wird von den lufttrocknen Scherben schnell aufgesaugt und die Gegenstände mit warmer Luft nun nochmals so weit getrocknet, daß sie bequem mit der Hand nach dem Brennofen transportiert werden können. Um bei dem nun folgenden Brände das Abfallen der Glasurschicht zu verhindern, ist es nötig, die Zusammensetzung der Glasur so zu wählen, daß das Material eine dem Scherben angepaßte Schwindung erhält, welche man am besten durch Verwendung eines fetten Tones in der Glasurmischung hervorruft. Andernfalls würde sich die Glasurschicht, sobald der Scherben infolge der Schwindung sein Volumen vermindert, ablösen und herunterfallen.

Bessere Ware wird immer erst nach dem Verglüh- oder Schrühbrande glasiert, welcher bei etwa  $900^{\circ}\text{C}$  vor sich geht

und der Masse die Eigenschaft der Formbarkeit nimmt. Der verglühte Scherben leistet mechanischen Angriffen gegenüber mehr Widerstand und vermag wegen seiner größeren Porosität den Glasurbrei stärker und schneller aufzusaugen als der rohe Scherben, vorausgesetzt, daß die Massezusammensetzung richtig ist und der Scherben beim Verglühbrande nicht schon dicht sintert, wie das bei vielen minderwertigen Tonen mit entsprechendem Flußmittelgehalt nicht selten vorkommt. Eine Ausnahme in der Temperaturhöhe des Verglühbrandes macht von allen keramischen Erzeugnissen nur das Steingut, indem dieses bei viel höherer Temperatur, nämlich durchschnittlich annähernd  $1300^{\circ}\text{C}$  verglüht wird. Es wird dadurch eine größere Dichte des Scherbens erreicht, die ihrerseits wieder die Möglichkeit bietet, daß die dann wieder bei niedrigerer Temperatur aufgebrannte Glasur dieser Tonwarengattung besser und ohne Rissbildung getragen wird.

Bei denjenigen Erzeugnissen, welche im zweiten Brände, dem Glasur- oder Glattbrände einer höheren Temperatur ausgesetzt werden, als beim Verglühbrande der Fall war, ist der letztere insofern von großer Bedeutung, als richtige Massezusammensetzung vorausgesetzt, das Ergebnis eines durchaus dichten Scherbens in erster Linie von dem Verglühbrande abhängig ist. Es wird nämlich auf diese Weise möglich, den beim reduzierenden Gasbrände sich in dem porösen Scherben ablagernden Kohlenstoff durch entsprechende Regelung der Zusammensetzung der Feuergase zu verbrennen, bevor der Scherben erweicht und zu sintern beginnt, während andererfalls leicht Kohlenstoffteilchen eingeschlossen werden, welche entweder zur Graufärbung des Scherbens Veranlassung geben, wenn sie überhaupt nicht verbrennen können, oder aber Bläschenbildung hervorrufen, d. h. porösen Scherben, wenn sie erst Gelegenheit zur Verbrennung finden, nachdem der Scherben schon zu sintern begonnen hat und die gebildete Kohlensäure nicht mehr vollständig entweichen kann. Beide Erscheinungen sind natürlich große Nachteile bezüglich der Güte dieser Warengattungen, indem z. B. für Porzellan ein tadellos weißer, vollkommen dichter Scherben beabsichtigt und verlangt wird und man auch an den Steinzeugscherben bezüglich der Dichte ähnliche Anforderungen zu stellen gewöhnt ist. Über die Brennapparate selbst wird im nächsten Kapitel gelegentlich des Glasurbrandes eingehend gesprochen werden, weshalb einstweilen davon abgeschenken kann. Bevor die mit dem Glasurbrei überzogenen Gegenstände zum Glattbrände kommen, muß die Glasur eventuell an denjenigen Stellen, welche als Auflage

dienen, wie Deckel- und Bodenränder, durch Abschaben mit dem Messer oder durch Abhürsten mit dem Borstenpinsel — in den Fabriken hat man dazu häufig mechanisch angetriebene Bürstenscheiben — vorsichtig entfernt werden, nachdem sie gut getrocknet war. Über die Glasuren selbst und ihre Herstellung wird im speziellen Teil des Praktikums ausführlich berichtet werden. Es sei hier nur erwähnt, daß man zwei Hauptgruppen von Glasuren unterscheidet, nämlich Roh- und sogen. Frittenglasuren. Erstere sind solche, deren Bestandteile sämtlich in Wasser unlöslich sind, und zum Zwecke des Austragens ohne weiteres naß vermahlen werden. Bei den Frittenglasuren dagegen wird ein großer Teil der Versatzmaterialien vorher zusammengeschmolzen, um die hierbei zu verwendenden wasserlöslichen Materialien zu fixieren. Gleichzeitig wird dadurch der Schmelzpunkt der Glasur nicht unwesentlich herabgesetzt, indem das schon vorgeschrmolzene Glas beim Aufschmelzen der Glasur dann leichter schmilzt. Der Vorschmelz oder die Fritte wird nach dem Zerkleinern mit dem unlöslichen Rest des Versatzes zusammen als sogen. Mühlenversatz zu einem mehr oder weniger dicken Glasurbrei ebenfalls naß vermahlen. Das Vermahlen geschieht in der Regel in gewöhnlichen Kugelmühlen aus Porzellan bis zu einem solchen Feinheitsgrad, daß der Brei restlos ein Sieb von etwa 3000 Maschen auf 1 qm passieren kann.

Das Aufschmelzen der Glasur geschieht entsprechend ihrer Zusammensetzung und derjenigen des Scherbens für die mannigfachen Erzeugnisse bei den verschiedensten Temperaturen. Um eine Übersicht zu erhalten, ist es nötig, schon hier einiges über die Einteilung keramischer Erzeugnisse überhaupt vorwegzunehmen. Abgesehen von den vielen feinen Unterscheidungen, welche man bei den einzelnen Gattungen zu machen pflegt, muß im großen und ganzen ein weitgehender Unterschied gemacht werden zwischen: 1. Erzeugnissen mit porösem Scherben und 2. Erzeugnissen mit dichtem Scherben.

Die erste Abteilung kann im allgemeinen auch als Irdeware bezeichnet werden, wenn man zwischen ordinärer und feiner Irdeware unterscheiden und zur letzteren das Steingut mitrechnen will. Als Irdeware wäre demnach alles zu bezeichnen, was nach dem Garbrande einen porösen Scherben zeigt, ganz abgesehen von dem Aussehen und der Zusammensetzung des letzteren oder der Glasur, welche von ihm getragen wird. Es würden also hierher gehören alle Arten von Ziegel, Terrakotten, Irdengeschirr, Steingut, Majolika, Fayence usw.

Zu den Erzeugnissen mit dichtem Scherben würden nur eigentlich Steinzeug und alle Arten von Porzellan zu rechnen sein. Während der Steinzeugscherben schon vollkommen wasserdicht sein muß, ist er beim Porzellan sogar teilweise verglast und transparent. Ein Hauptunterschied dieser beiden Warengattungen besteht außerdem noch in der Farbe des Scherbens, welche beim Porzellan rein weiß, beim Steinzeug jedoch mehr oder weniger grau erscheint.

Der Beschaffenheit des Scherbens entspricht dann auch die Temperatur des Garbrandes. Während für die Irdeware der Glasurbrand in der Regel bei  $900^{\circ}\text{C}$  und wenig darüber stattfindet (ebenso der Verglühbrand, ausgenommen beim Steingut, siehe oben) können die erheblich schwerer schmelzbaren Steinzeug- und Porzellanglasuren erst bei Temperaturen von durchschnittlich  $1200$  bis  $1400^{\circ}\text{C}$  aufgeschmolzen werden, welche Hitzegrade für die Erreichung der erforderlichen Scherbendichte ebenfalls nötig sind. Letztere bietet gleichzeitig die Möglichkeit, daß die aufgeschmolzene Glasurschicht bei sonst richtig gewählter Zusammensetzung rissefrei getragen wird, d. h. ihre Ausdehnungsfähigkeit sich derjenigen des Scherbens bis zu einem weit höheren Grade anpaßt, als dies bei dem porösen Scherben der Irdeware der Fall ist. Letzterer bedarf vielmehr immer entweder besonderer Zusätze, um so weit dicht zu werden, daß bei richtig gewählter Glasurzusammensetzung keine Glasurrisse auftreten, oder aber er muß, wie z. B. das Steingut, einer erheblich höheren Verglühtemperatur ausgesetzt werden, wenn er diese Fähigkeit erlangen soll. Das letztere ist indessen in sehr vielen Fällen aus dem Grunde nicht ausführbar, weil viele der für Irdeware verwendeten flußmittelreichen Tone wenig über  $1000^{\circ}\text{C}$  schon starke Schmelzerscheinungen zeigen, welche sich durch Deformierung der Gegenstände kenntlich machen.

Für den Glasurbrand kommen, ebenso wie für den Verglühbrand, die gleichen Brennapparate bzw. Brennöfen zur Verwendung, welche in ihren älteren, einfacheren Typen nur einen einzigen Brennraum enthalten, während bei den neueren Modellen, wie sie speziell der Porzellansfabrikation dienen, mehrere Brennräume an ein und demselben Ofen hinter- oder übereinander angeordnet sind. Es ist hier nicht der Raum, alle diese Systeme und die darauf bezüglichen Patente durchsprechen zu können, deshalb seien nur einige der wichtigsten Ofentypen kurz erwähnt, wie sie am häufigsten im Gebrauch sind.

Mit den für ordinäre Irdeware gebräuchlichen Öfen beginnend, dürfte wohl der allgemein angewandte sogen. Ringofen

zur Herstellung von Bauziegeln hinreichend bekannt sein, um hier einer Erklärung zu bedürfen. Der Ringofen ist ein einfacher Kammerofen für kontinuierlichen Betrieb, indem die Feuerführung gestattet, gleichzeitig das Brenngut auszunehmen, während frische Ware in eine zweite Kammer eingesetzt und in den übrigen Kammern vorgewärmt oder gutgebrannt wird. Das Brenngut kommt dabei in unmittelbare Berührung mit den Feuergasen, ebenso wie in den langgestreckten, rechteckigen oder ovalen einfachen, sogen. Kasseler Öfen, welche zum Brennen von ordinärem Topfgeschirr dienen. Feinere Irdware, wie glasierte Ziegel, Terrakotten und dergl., wird, um sie vor der unmittelbaren Berührung mit dem Feuer zu schützen, wodurch Verfärbungen und Glasurflecke hervorgerufen werden können, entweder in sogen. Muffelöfen gebrannt, runden oder rechteckigen Brennöfen, bei denen das Feuer eine aus Schamotteplatten zusammengesetzte, die Ware enthaltende Kammer allseitig umspült, um nach der nächsten Kammer abzuziehen, oder man schützt die Ware, indem man die einzelnen Gegenstände in zylindrische, aus mehreren Ringen bestehende sogen. Kapseln einsetzt.

In der Steingutindustrie sind die bei weitem größten Brennöfen in Gebrauch, die meist als Rundöfen mit einem Rauminhalt von weit über 100 cbm und einer größeren Anzahl am Fuße des Mantels angebrachter Feuerungen gebaut werden. Im Innern des Ofens erhebt sich unmittelbar vor den Feuerungen bis zu einer Höhe von mehreren Metern die sogen. Feuerbrücke, ein aus Schamottesteinen gemauerter oder auch aus Kapselstößen gebildeter Kranz, welcher dem eintretenden Feuer eine hauptsächlich nach oben gehende Richtung erteilt und durch darin angeordnete Zwischenräume eine möglichst gleichmäßige Verteilung der Flamme über den ganzen Ofeninhalt bewirken soll.

Die Porzellanfabrikation bedient sich, wenn man von einigen weniger gebräuchlichen Ofensystemen absiehen will, vorzugsweise der sogen. Etagenöfen. Letztere bestehen, wie bereits erwähnt, aus mehreren, übereinander angeordneten, zylindrischen Brennkämmen, welche ein in sich geschlossenes System bilden, indem das nächst höhere durch die Abhitze des darunter befindlichen geheizt wird. Es wird durch eine derartige Anordnung möglich, in einem Brande gleichzeitig glattzubrennen bei etwa  $1400^{\circ}\text{C}$  (in der untersten Etage), zu verglühen bei etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  (in der zweiten Etage) und meist noch frische Kapseln zu schärfen bei etwa  $850^{\circ}\text{C}$  (in der obersten Etage). Das bedeutet natürlich insofern

eine nicht unwesentliche Ersparnis, als der Brennstoff nach Möglichkeit ausgenutzt werden kann und wenig Wärme zum Anheizen verloren geht.

Als Feuerungen werden in der keramischen Industrie alle nur möglichen Typen angetroffen, wie denn auch der verwendete Brennstoff sehr verschieden ist. Es finden sich neben den einfachsten Schachtfeuerungen ohne Rost solche mit Plan- und Treppenrost, Halbgasfeuerungen, Generatorgasfeuerungen u. a. m. Auch Porzellanöfen, welche wegen der Notwendigkeit, reduzierend zu brennen, infolge der starken Rauchentwicklung eine arge Belästigung der Umgebung sind, hat man neuerdings für Gasfeuerung eingerichtet, um diesem Übelstand nach Möglichkeit abzuhelfen. Während hier sowohl wie in der Steinzeugindustrie die Zusammensetzung der Feuergase eine reduzierende sein muß, teils um einer Oxydation der im Scherben enthaltenen Eisenverbindungen, welche dann eine Gelbfärbung hervorrufen würden, zu verhindern, teils aus anderen, bei der Besprechung der Glasuren später zu erörternden Gründen, geschieht der Glattbrand der fast ausschließlich mit Bleiglasuren arbeitenden Irdwarenindustrie im oxydierenden Feuer, um einer Reduktion der Schwermetallverbindungen in der Glasur vorzubeugen.

Das Brennmaterial ist meist den örtlichen Verhältnissen angepaßt. Vielfach findet noch, hauptsächlich wo es sich um kleinere, sogen. Handwerksbetriebe handelt, Holz Verwendung. Daneben werden alle Arten von Braunkohlen, Briketts und Steinkohlen von den wohlfeilsten bis zu den feinsten Marken in den keramischen Betrieben verfeuert. Dabei wird vielfach, wie schon gesagt, die Kohle in besonderen Generatoranlagen erst vergast und das Gasluftgemisch in beliebiger Zusammensetzung dem Ofen zur Erzeugung der erforderlichen Brenntemperaturen zugeführt.

Als Temperaturmesser bedient man sich in keramischen Betrieben ganz allgemein der sogen. „Segerkegel“, die ihre Bezeichnung dem zweifellos bedeutendsten Keramiker des letzten Jahrhunderts, dem Chemiker Prof. Dr. Seger, verdanken. Als Beamter der Kgl. Porzellanmanufaktur in Berlin, als Begründer des jetzigen Tonindustrielaboratoriums von Seger & Cramer dortselbst, sowie der damit in enger Verbindung stehenden Tonindustriezeitung, hat es Seger verstanden, die Keramik auf chemisch-wissenschaftlicher Grundlage aufzubauen und an Stelle der gerade in der Keramik tief wurzelnden Empirie zielbewußte, wissenschaftliche Methoden einzuführen.

So hat er zunächst die weitestgehende Anwendung chemischer Formeln zur Grundlage aller Versuche gemacht und die bis dahin in der Silikatchemie übliche Molekularformel dabin abgeändert, daß er, der besseren Übersicht halber, in den Formeln der Glasflüsse immer die Summe der  $RO$ - und  $R_2O$ -Flußmittelradikale gleich 1,0 setzte. Man bezeichnet deshalb eine solche Formel heute allgemein als „Segerformel“ und hat sich gewöhnt, die verschiedensten Gläser bezüglich ihrer Schmelzbarkeit und sonstigen Eigenschaften nach dieser Formel zu beurteilen. Auch die Segerkegel stellen solche Mischungen aus den verschiedensten Materialien vor, die man nach ganz bestimmten Grundsätzen herstellte, und deren Schmelzpunkte man durch Vergleiche mit teueren, für die Praxis nicht in Frage kommenden Pyrometern bestimmte. Es entstand so eine ganze Skala von Segerkegeln, deren Schmelzpunkte fortlaufend um etwa 20 bis 30° C voneinander abweichen. Ihr Aussehen gleicht dem kleiner, etwa 5 bis 7 cm hoher, dreikantiger, schlanker Pyramiden, deren Herstellung und Zusammensetzung weiter unten näher beschrieben werden soll. Die Kegel sind so eingestellt, daß als Schmelzpunkt derjenige anzusehen ist, bei welchem die langsam umsinkende Spitze die Unterlage berührt. Zur Beobachtung des Temperaturfortschritts im Ofen setzt man dann die in Frage kommenden Kegel so ein, daß sie durch die in der Ofenwandung an verschiedenen Stellen angebrachten Öffnungen, die sogen. Schaulöcher, bequem beobachtet werden können.

## Die Ausschmückung keramischer Erzeugnisse.

Abgesehen von dem künstlerischen Schmuck, welcher den Gegenständen durch die Formgebung beigebracht wird, erfahren sowohl Gebrauchsgeschirr, als auch Kunstkeramiken meist noch eine Ausschmückung durch mehr oder weniger reiche Bemalung, welche mitunter nur in einer oder mehreren Randlinien besteht, mitunter aber auch vollkommene Meisterwerke der Malkunst vorstellt. In der keramischen Malerei wird im allgemeinen unterschieden zwischen Handmalerei und mechanischen Dekorationsmethoden. Die erstere ist immer die teurere, nicht immer aber die bessere. Die mechanischen Methoden sind, ebenso wie in der übrigen Farbentechnik, recht mannigfaltig. Man kennt eine Stempeltechnik, Spritztechnik, Abziehbildertechnik usw., welche neben der Handmalerei für Gebrauchsgeschirr und wohlfeile Ziergegenstände Verwendung finden.

Im wesentlichen unterscheidet sich indessen die keramische Malerei von der gewöhnlichen dadurch, daß die keramischen Farben fast durchweg in malfertigem Zustand nicht den Farbton zeigen, welcher ihnen nach dem Brände zukommt. Vielmehr wird in den weitaus meisten Fällen die Farbe erst im Brände entwickelt und kann bei unzweckmäßiger Behandlung sehr viel anders ausfallen, als man beabsichtigte.

Der Auftrag der Farben geschieht entweder direkt auf den unglasierten Scherben, wobei die Malerei durch die dann aufgebrannte Glasur gegen äußere Einflüsse sehr gut geschützt und deshalb viel haltbarer ist als eine sogen. Aufglasurmalerei. Bei dieser wird die Farbe selbst mit geeigneten, leicht schmelzenden Gläsern vermischt aufgetragen und durch den nachfolgenden Brand auf der Glasur festgeschmolzen. Die hierzu verwendeten Gläser sind indessen meist nicht sehr widerstandsfähig und bieten deshalb keinen genügenden Schutz gegen Abnutzung. Da aber andererseits die Palette der Unterglasurfarben infolge der für das Aufschmelzen der Glasuren erforderlichen Anwendung höherer Temperaturen sehr viel weniger umfangreich ist als diejenige der Aufglasurfarben, für welche in der Regel nur ganz niedrige Brenntemperaturen in Frage kommen, so überzieht man mitunter, um ihre Haltbarkeit zu erhöhen, die Aufglasurarbeiten mit einer zweiten Glasurschicht und erreicht so die allerdings seltene „Zwischen-glasurfarbentechnik“.

Eine weitere Methode farbiger Verzierung ist durch die Verwendung gefärbter Glasuren gegeben, welche bezüglich ihrer Schmelzbarkeit so beschaffen sein müssen, daß sie dort, wo sie im Ornament aufgetragen sind, im Brände nur glatt schmelzen, ohne zu fließen. Dasselbe gilt von den Emails, zähflüssigen Gläsern, welche in der Emailmalerei angewendet werden, um bestimmte, mitunter äußerst dekorative Effekte zu erzielen. Während die Malerei mit farbigen Glasuren stets unmittelbar auf dem geschrühten Scherben vorgenommen wird, findet die Verzierung mit Emails fast ausnahmslos auf der Glasur statt. Infolgedessen sind denn auch die Einbrenntemperaturen für diese beiden Verzierungsmittel entsprechend der Herstellungsweise der sie tragenden Kunsterzeugnisse verschieden. Indessen sucht man erstere den für die übrigen Verzierungsmittel gebräuchlichen Brenntemperaturen nach Möglichkeit anzupassen. So sind beispielsweise Emaille für die Brenntemperatur der meisten Porzellansfarben, d. i. Muffelfeuer oder  $600^{\circ}$  bis  $800^{\circ}$  C im Gebrauch, je nachdem es sich um die Verzierung

von höher oder niedriger schmelzenden Glasuren der verschiedensten keramischen Erzeugnisse handelt, während die zu der pastosen, sogen. echten Majolikamalerei verwendeten farbigen Glasuren, ebenso wie auch Emailen, bei Silberschmelzhitze oder  $950^{\circ}\text{C}$  aufgebrannt werden.

Bevor ich zu der Besprechung der im Laboratorium auszuführenden Arbeiten übergehe, welche die Herstellung von brauchbaren Massen und die Zusammensetzung normaler Glasuren und Verzierungsmittel für die verschiedenen Gattungen keramischer Produkte bezuwecken, sowie die Anwendung der verschiedenartigsten Rohmaterialien auf Grund der Kenntnis ihrer chemischen Zusammensetzung und ihrer physikalischen Eigenschaften zeigen sollen, mag hier eine kurze Übersicht über eine zweckmäßige Einteilung aller keramischen Erzeugnisse folgen, wie sie als Grundlage für den Unterricht im keramischen Laboratorium dienen kann und brauchbar erscheint.

Für die Beurteilung aller Tonwaren können die verschiedensten Merkmale maßgebend sein, und deshalb ist auch ihre Einteilung in Gruppen dementsprechend vielfach unterschieden. Während manche Forscher von einer einteilenden Gruppierung der Tonwaren überhaupt absehen und letztere nur unter Hervorhebung charakteristischer Eigenschaften nebeneinander aufzählen, ist anderen das Aussehen des Scherbens, speziell seine Farbe, für die Schaffung einer Einteilung maßgebend. Wieder andere gehen von der Konsistenz des Scherbens aus, um hier Anhaltspunkte für eine begründete Gruppierung zu finden. Tatsächlich sind aber die Übergänge zwischen den einzelnen Warengattungen durch die ausgedehnte Fabrikationsmöglichkeit so stark verweicht, daß eine scharf abgegrenzte Gruppierung aller keramischen Erzeugnisse auf Grund charakteristischer Merkmale kaum möglich ist, es sei denn, daß nach dieser oder jener Seite hin Konzessionen gemacht werden, die auch einer anderen Auffassung Raum lassen, ohne zugleich das ganze System umzustoßen.

---



## C) Praktische Laboratoriumsarbeiten.

---

### I. Ordinäre Irdeware.

Bevor an die Verarbeitung keramischer Rohmaterialien herangegangen werden kann, ist eine möglichst eingehende Untersuchung derselben bezüglich ihrer Verwendbarkeit erforderlich. Diese Untersuchung hat sich sowohl auf das physikalische Verhalten, als auf die chemische Zusammensetzung zu erstrecken und läßt sich teils auf mechanischem Wege, teils durch chemische Analyse ausführen. Das hierbei in Betracht kommende Untersuchungsgebiet ist indessen unter Umständen so ausgedehnt, daß im Rahmen dieses Praktikums auch nicht annähernd alle in Frage kommenden Methoden erörtert werden können, vielmehr muß dazu auf die diesbezügliche Literatur verwiesen werden, und mag die von Bollenbach (Laboratoriumsbuch für die Tonindustrie, Verlag von Wilhelm Knapp in Halle a. S. 1910) vorzugsweise für das keramische Laboratorium bearbeitete, übersichtliche Zusammenstellung der auf die Analyse keramischer Stoffe bezüglichen Untersuchungsmethoden empfohlen werden.

Es sollen hier nur einige einfache, besonders brauchbare und gut ausgearbeitete Verfahren Erwähnung finden, welche jeder mit den Anfangsgründen der Analyse vertraute Praktikant auszuführen imstande sein wird, um auf Grund ihrer Ergebnisse die Herstellung von Massen, Glasuren usw. vornehmen zu können.

Außerordentlich wichtig ist bei der Ausführung derartiger Untersuchungen, beziehungsweise für die Brauchbarkeit ihrer Ergebnisse eine zweckentsprechende Probenahme. Diese soll immer zu einer Durchschnittsprobe führen, d. h. das Ergebnis der Untersuchung soll für den ganzen Vorrat des zu verarbeitenden Materials maßgebend sein. Sie wird deshalb zweckmäßig an der natürlichen Lagerstätte unter Beobachtung der erforderlichen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen und muß, sobald sich die Lagerung oder Schichtung sichtlich ändert, wiederholt werden, oder es werden bei der Entladung des von außerhalb bezogenen Materials in regelmäßigen Zwischenräumen größere Proben (etwa jede zehnte Schaufel, Karre oder dergl.) reserviert, die ihrerseits gut durchgemischt, zerkleinert und abgeteilt schließlich die Laboratoriumsprobe ergeben.

Zur Untersuchung wird diese endgültige Probe in lufttrockenem Zustande weiter zerkleinert, bis die ganze Menge durch ein Sieb von etwa 90 Maschen auf 1 qcm hindurchgeht. Das Zerkleinern soll dabei nur durch Zerstoßen etwaiger größerer Stücke geschehen und ein Zerreissen möglichst vermieden werden. Von dem gut durchgemischten Siebgut können alsdann die zur Analyse erforderlichen Mengen abgewogen und zur Untersuchung gebracht werden.

### Die mechanische Analyse.

Bei der Untersuchung von Tonen oder tonigen Sanden wird es sich in erster Linie darum handeln, festzustellen, in welchem Mengenverhältnis Ton und Sand in dem Material annähernd enthalten sind, mit anderen Worten, ob man es mit einem fetten oder mageren Ton zu tun hat. Der Töpfer bedient sich zu dieser Feststellung einer sehr einfachen Probe, die darin besteht, daß er das Material mit wenig Wasser anfeuchtet und in der Hand eine kleine Kugel daraus formt, welche er in ein Gefäß mit Wasser legt. Nach dem mehr oder weniger raschen Zerfall der Kugel beurteilt er dann den Plastizitätsgrad, der um so größer sein wird, je länger sich die Kugel im Wasser hält, ohne zu zerfallen. Im allgemeinen wird bei den gewöhnlichen Tonen und Lehmen, d. h. bei den nicht auf primärer Lagerstätte (wo die Tonsubstanz gebildet wurde) gefundenen, durch den geologischen Transport schon mit anderen Stoffen vermischten Materialien der Plastizitätsgrad in der Hauptsache von dem Gehalt an Tonsubstanz abhängig sein, richtiger gesagt von toniger Substanz, deren Menge man durch Abschlämmen mit Wasser auf einfache Weise annähernd ermitteln kann.

Von der großen Anzahl der Laboratoriumsschlämmbverfahren (nach Schulze, Zschokke, Schöne, Wahnschaffé, Seger, Simonis u. a.), welche teilweise ganz bestimmte Korngrößen aus dem Rohmaterial absondern und, wie bei Sanden, deren Mengenverhältnisse festlegen, mag hier nur das sowohl der Handhabung nach einfachste, als auch bezüglich der Einrichtung billigste Verfahren erwähnt werden, dessen Ergebnisse bei zuverlässiger und einigermaßen sorgfältiger Arbeit hinreichend genau sind, um daraus mit einiger Sicherheit auf die hauptsächlichste Zusammensetzung der danach behandelten Tone Schlüsse ziehen zu können.

Zur Ausführung der Analyse wird der Apparat von Schulze benötigt (Fig. 4). Er besteht aus einem etwa 30 cm hohen Kelchglas mit dem seitlichen Abflußrohr *a* und dem Schlämmbrohr *S* mit dem Abflußrohr *b*. Das Schlämmbrohr ist an seinem unteren Ende in eine

kurze Spitze von 1,5 mm Durchmesser ausgezogen und wird am oberen Ende mit der Wasserleitung lose verbunden. Seine Länge ist so bemessen, daß die Entfernung des seitlichen Ansatzrohres von dem Abflußrohr des Kelchglases in gebrauchsfertigem Zustand 12 cm beträgt und die Spitze 3 mm über dem Boden des Kelchglases endet. 30 g der Tonprobe werden abgewogen und mit etwa  $\frac{3}{4}$  Liter Wasser in einer Kasserole so lange gekocht, bis eine vollständige Zerteilung der Tonteilchen stattgefunden hat. Man erkennt dies am einfachsten, indem man die Kochflüssigkeit einige Minuten der Ruhe überläßt und einen Glasstab mit sanftem Druck in den Bodensatz eindrückt, welcher bei nicht genügender Zerteilung des Tones teilweise an dem Glasstab kleben bleiben wird, wenn man diesen vorsichtig aus der Flüssigkeit heraushebt. In diesem Falle muß noch länger gekocht werden, unter Umständen nach Zusatz weniger Tropfen Sodalösung, welche eine schnellere Zerteilung besonders fetter Tone bewirkt.

Nunmehr kann nach dem Abkühlen der Aufschlammung mit dem Abschlammnen begonnen werden. Zu dem Zweck läßt man zunächst das Spülwasser ganz langsam durch das Schlammrohr treten, um beim Einfüllen der Aufschlammung ein Versetzen der Ausströmungsöffnung des ersteren zu vermeiden. Den gut aufgerührten Schlamm gießt man dann rasch, aber vorsichtig an dem Glasstab herunter in das Kelchglas, wäscht mit dem Finger die an der Gefäßwand festsitzenden Tonteilchen gut ab und spült Gefäß und Glasstab, sowie Finger gut nach. Mittlerweile darf die Flüssigkeit im Kelchglas nicht über den Abflußstutzen *a* gestiegen sein, vielmehr muß der Spülwasserzufluß gegebenenfalls etwas gedrosselt werden. Erst nachdem alle Schlammflüssigkeit eingefüllt ist, wird der Spülwasserstrom so geregelt, daß ein Überdruck von 12 cm Wassersäule erreicht wird, mit anderen Worten, daß der Überschuß des Spülwassers aus dem Stutzen *b* austritt, welcher genau 12 cm über dem Wasserspiegel des Kelchglases eingestellt ist. Während der Analyse hat man nur darauf zu achten, daß der Wasserdruck immer derselbe bleibt, also die Entfernung des Spülwasserüberlaufs von dem Niveau im Kelchglas immer 12 cm beträgt. Man schlammmt so lange, bis das abfließende Schlammwasser vollkommen klar ist, was längstens nach



Fig. 4. Der Schulze'sche Schlammirichter.

$\frac{1}{2}$  Stunde erreicht sein soll. Andernfalls war die Aufkochung nicht beendet und muß wiederholt werden. Sobald das Schlammwasser aus dem Kelchglas klar abläuft (durch eine im Reagenzglas aufgefangene Probe festzustellen), sperrt man den Spülwasserzufluß ab, zieht das durch eine Klammer genau zentrisch gehaltene Spülrohr aus dem Kelchglas heraus, spritzt ab und überläßt den Inhalt des Kelchglases einige Minuten der Ruhe. Der schwere Schlammrückstand setzt sich schnell zu Boden, so daß das überstehende Wasser dekantiert werden kann. Der Rückstand selbst wird in eine der Menge entsprechende Porzellanschale gespült und das Kelchglas mit der Spritzflasche gut ausgespritzt. Aus der Schale wird nach kurzer Zeit wieder das Wasser abgegossen, der Rückstand auf dem Wasserbade und danach einige Minuten im Luftbade getrocknet und mit der Schale gewogen. Durch Zurückwägen der von dem Rückstand befreiten Schale wird das Gewicht des letzteren gefunden und in Prozente umgerechnet. Nach richtiger Ausführung der Analyse muß der Rückstand vollkommen locker und sandig sein, insbesondere darf die Oberfläche nicht rissig eintrocknen, was ein Beweis dafür sein würde, daß er noch tonige Bestandteile enthält, somit nicht hinreichend ausgeschlämmt war. Um sicher zu gehen, wiederholt man zweckmäßig die Analyse und muß dann bis  $0,5\%$  übereinstimmende Resultate erhalten. Bessere Tone und Kaoline lassen sich einfacher beurteilen, indem man Proben von 50 bis 100 g derselben mit etwa 1 Liter Wasser durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm hindurchspült, solange das Wasser noch getrübt wird.

Der Schlammrückstand wird im allgemeinen alle diejenigen Bestandteile enthalten, die auch in den tonigen Anteilen, nur in sehr viel feinerer Verteilung, sich finden. Er eignet sich deshalb sehr gut zum Nachweis etwaiger schädlicher Bestandteile. Entsprechend der Entstehung der Tone aus feldspathaltigem Gestein, wird er in der Regel alle Bestandteile dieses Urgesteins enthalten neben den Verunreinigungen, welche die eigentliche Tonsubstanz auf dem Wege von ihrer Entstehungslatte nach dem Fundorte des Tones, also an sekundärer, tertiärer usw. Lagerstätte, aufgenommen hat. Zu diesen Bestandteilen werden in erster Linie Karbonate und Sulfate der alkalischen Erden, die Oxyde verschiedener Schwermetalle, besonders des Eisens und Mangans, sowie organische Reste, wie Holz und Kohle, zu rechnen sein.

Viele dieser Bestandteile lassen sich in der Regel schon mit Hilfe der Lupe und anderer in der Mineralogie gebräuchlicher Hilfsmittel, wie Strich, Härteprobe usw., annähernd feststellen, indem man

deutlich Quarzkörner, Glimmerblättchen, Schwefelkies, halb opake und ganz undurchsichtige, weiße wie braune und schwarze Partikelchen beobachten kann, deren Identifizierung mit Hilfe charakteristischer chemischer Reaktionen ohne besondere Mühe gelingen wird. Bei den mehr oder weniger weißen Partikelchen wäre auf den Nachweis von Sulfaten oder Karbonaten Rücksicht zu nehmen. Während hell- bis dunkelbraun gefärbte Teilchen auf Eisenoxydverbindungen schließen lassen, werden ganz oder fast schwarze die Untersuchung auf Manganverbindungen bzw. Kohle rechtfertigen. Der Gang der

### chemischen Analyse

würde also etwa folgender sein: Die mit der Pinzette ausgelesenen Stückchen oder aber ein Teil des Rückstandes wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen Wasser angefeuchtet, um Lustbläschen zu entfernen, und mit wenig verdünnter Salzsäure übergossen.

1. Das Auftreten einer Gasentwicklung deutet auf das Vorhandensein von Karbonaten, Sulfiden oder Superoxyden. Erforderlichenfalls ist Kohlensäure durch Überleiten in Barytwasser, Schwefelwasserstoff mit Bleiazetatpapier und Chlor durch den Geruch festzustellen.

2. Die salzaure Lösung wird gekocht und filtriert. Im Filtrat wird durch Bariumchloridlösung Schwefelsäure nachgewiesen, deren Vorhandensein auf Gips schließen lässt.

3. Je nach dem Ausfall dieser Reaktionen hat man dann in der salzauren Lösung auf Eisen (mit Ferrizyankalium Blaufärbung), auf Kalk (mit Ammonoxalat in ammoniakalischer Lösung weißer Niederschlag) und Magnesia (mit Natriumphosphat im Filtrat der Kalkfällung) zu prüfen und findet so kohlensäuren Kalk (Marmor), Magnesit, Eisenoxyde, Eisenkarbonat, Schwefelkies. Letzterer zeigt sich im übrigen bei Erhitzung einer Probe im Vorproberöhren durch Auftreten des Schwefelringes an, indem  $FeS_2$  in  $FeS$  und  $S$  zerfällt.

4. Manganverbindungen (Braunstein) werden nach dem Auftreten von Chlor beim Erhitzen mit Salzsäure am einfachsten durch die charakteristische, grüne Manganschmelze mit Soda und Salpeter nachgewiesen.

5. Organische Bestandteile (Kohle, Holz usw.) verglimmen beim Erhitzen auf dem Platinblech.

6. Körnchen von Schwerspat ( $BaSO_4$ ) müssen mit Soda auf dem Platinblech geschmolzen und in der salzauren Lösung der Schmelze Schwefelsäure mit Chlorbarium, und Barium durch die grüne Flammenfärbung nachgewiesen werden.

### Brennprobe.

Das Ergebnis der Schlämmanalyse sowohl, als auch der Untersuchung des Schlämmerückstandes läßt ein vorläufiges Urteil über die Verwendbarkeit des Tonens insofern zu, als ein geringer Schlämmerückstand meist für die Ausgiebigkeit des Tonlagers an wirklicher Tonsubstanz bürgt, die dann eventuell durch Zusatz wohlfeilerer Materialien zur Verarbeitung brauchbar gemacht werden kann, während das Vorhandensein größerer Mengen fremder Bestandteile oder Verunreinigungen im Schlämmerückstand die Verwendung des Tonens für Erzeugnisse, die höhere Brenntemperaturen erfordern, ausgeschlossen erscheinen läßt, weil alle diese Beimengungen starke Flußmittel vorstellen und ein vorzeitiges Schmelzen des Tonens verursachen würden. Immerhin müssen für die endgültige Beurteilung eines Tonens die bei verschiedenen Temperaturen vorzunehmenden Brennproben ausschlaggebend sein. Diese sollen über Farbe, Schwindung, Porosität usw. nach dem Brennen Aufschluß geben und vervollständigen das Bild, welches Schlämmanalyse und Untersuchung des Schlämmerückstandes von der Brauchbarkeit des Tonens in unsicherer Umrissen geben.

Zu den Brennproben eignen sich in der Regel ganz gut kleine scharfkantige Ziegel, welche zu diesem Zweck in dazu geeigneten Gipsformen hergestellt werden. Als Modell für diese Form verwendet man einen aus Gips geschnittenen Ziegel mit abgeschrägten Seitenflächen, von der Form einer sehr flachen, abgestumpften Pyramide, deren obere Grundfläche  $10 \times 3$  cm mißt, während die untere  $10,5 \times 3,5$  cm groß ist. Dabei beträgt die Höhe der Pyramide nur 0,5 cm. Das schellackierte Modell, welches im übrigen auch aus Holz oder Metall geschnitten werden kann, wird dann mit Seife überzogen und in einer Umdüllung von  $13 \times 6 \times 4$  cm Größe mit Gipsbrei übergossen, so daß die nach kurzer Zeit erhärtete Form das Negativ des Modells in den ursprünglichen Abmessungen trägt (Fig. 3).

In diese Form, von welcher man sich eine größere Anzahl herstellt, wird die mit wenig Wasser zu einer formbaren Masse zusammengeknetete Tonprobe eingeformt, und zwar in der Weise, daß die gut durchgeknetete, homogen durchfeuchtete weiche Masse, die nicht schimieren darf, zu einer dem Querschnitt des Probeziegels annähernd entsprechenden dünnen Wurst ausgerollt, mit dem Handballen flachgedrückt, in passender Länge abgeschnitten und mit beiden Daumen in die Form eingedrückt wird. Dabei muß besonders beachtet werden, daß die Ecken und Kanten scharf ausgeformt werden, ohne daß die Masse Zerrungen erleidet, welche ihrerseits Veranlassung

zu Brennfehlern geben können. Der etwaige Überschuß der Masse wird dann vorsichtig entfernt und die Oberfläche des Formlings zunächst durch Klopfen mit dem Handballen und dann durch Aufpressen einer ebenen Fläche, etwa mit einem Holzstück geglättet, nachdem ein trocknes Handtuch darüber gedeckt war. Letzteres soll einerseits ein Ankleben des Formlings verhindern, andererseits auch etwas Feuchtigkeit von der Oberfläche desselben absaugen, wie das an den übrigen Flächen durch die Gipsform geschieht.

Nach kurzer Zeit läßt sich der Formling durch allseitiges sanftes Beklopfen der Form lockern und wird dann vorsichtig durch Umkehren der letzteren herausgenommen, um auf einer trocknen Gipsplatte langsam getrocknet zu werden. Dabei muß er möglichst oft umgedreht werden, damit das Austrocknen möglichst gleichmäßig vor sich gehen kann und Verzerrungen und Krummwerden vermieden werden. Während des Trockenprozesses tritt eine Schwindung des Tonkörpers ein, die man mit Trockenschwindung bezeichnet. Sie ist beendet, d. h. am größten, wenn der Körper lufttrocken ist. Er enthält dann außer dem der Tonsubstanz zukommenden Konstitutionswasser keine Feuchtigkeit mehr. Die Differenz zwischen seiner oberen nunmehrigen Seitenlänge und der ursprünglichen Länge von 10 cm, ausgedrückt in Millimetern, ist gleich der linearen Trockenschwindung in Prozenten. Diese gibt einen Maßstab für die Plastizität des Tones, deren genaue Bestimmung für wissenschaftliche Zwecke mit Hilfe des von Zschokke konstruierten Apparates vorgenommen werden kann.

Eine weitere Schwindung, die sogen. Brennschwindung, des Tonkörpers tritt bei dem nun folgenden Brennen desselben ein. Es finden hierbei Temperaturen Anwendung, welche den für die verschiedenen Warengattungen gebräuchlichen Normen entsprechen. Und zwar beträgt die niedrigste etwa 900 bis 1000° C, oder im Mittel Silberschmelzhitze = 950° C. Diese Temperatur eignet sich zum Brennen aller keramischen Erzeugnisse mit porösem Scherben, ausgenommen feine Iridenware oder Steingut, deren Scherben gewöhnlich erst bei höherer Temperatur dicht genug brennen, um die Glasur risselfrei tragen zu können, wie das bei dieser Warengattung schlechterdings verlangt werden darf. Zur Beurteilung der Brennproben kommen folgende augenfälligen Merkmale in Frage:

1. Der Scherben ist krumm geworden oder verzogen.

Dieses Merkmal wird mit seiner großen Schwindung übereinstimmen. Der Scherben wird dabei sehr hart und wenig porös sein,

Die Bestimmung der Porosität und Dichte erfolgt am einfachsten so, daß man die genau gewogenen Probeziegel eine Stunde lang unter Wasser kocht, nach dem Erkalten oberflächlich abtrocknet und wieder wägt. Dabei soll der als dicht zu bezeichnende Scherben nicht mehr als 2 bis 4% Wasser aufnehmen. Genauere Resultate werden mit dem Seger- oder Ludwig-Volumenometer erreicht, mit dem der wirkliche Porenraum bestimmt wird.

Unter der Voraussetzung, daß der Scherben tatsächlich erst beim Brennen und nicht etwa infolge fehlerhaften Formens oder zu schnellen, einseitigen Trocknens verzogen ist, würde dieser Fehler einen zu fetten Ton kennzeichnen, d. h. einen verhältnismäßig sehr hohen Gehalt desselben an Tonsubstanz, der schon durch das Ergebnis der Schlümmanalyse angezeigt sein dürfte.

Der Fehler kann durch Magerung des Toncs behoben werden. Als Magerungsmittel kommt da, wo eigene Tonlager vorhanden sind, zunächst magerer Ton in Frage als das wohlfeilste Material, weil er sich in jeder Tongrube als Übergang zu den Nachbarschichten vorfindet. Man wird also eine gründliche Mischung der beiden Tone in verschiedenen Verhältnissen vorzunehmen, die Brennproben zu wiederholen und den Erfolg durch Messung der verminderten Schwindung usw. zu beobachten haben. Da, wo der Ton nicht an Ort und Stelle zur Verfügung ist, wird man zweckmäßiger reinen Sand oder aber, wenn auch dessen Beschaffung Schwierigkeiten und Kosten verursachen sollte, Tonscherben oder gebrannten Ton desselben Vorkommens in gemahlenem Zustand dem fetten Ton als Magerungsmittel zusetzen. Dabei wird der Zusatz in den meisten Fällen 40% nicht übersteigen dürfen, ohne die Dichte des Scherbens so stark herabzumindern, daß die Anforderungen, welche an die Festigkeit des Brennproduktes zu stellen sind, nicht mehr erfüllt werden.

## 2. Der Scherben ist blasig aufgetrieben oder zersprengt.

Dieser Fehler zeigt sich häufig bei fetten Braunkohletonen und kann meist auf einen geringen Gehalt an organischer Substanz zurückgeführt werden, besonders wenn das Innere des Scherbens an den aufgetriebenen Stellen dunkelgrau bis schwarz gefärbt ist. Der eingelagerte Kohlenstoff konnte also nicht vollkommen verbrennen, und die durch teilweise Verbrennung entstandenen Gase verursachten die Austreibungen, wenn der Ton außerdem reich an Flüssmitteln ist, so daß schon bei verhältnismäßig niedriger Temperatur Sinterung eintritt; infolgedessen können dann die im Inneren entstehenden Gase nicht mehr entweichen und müssen den Scherben

aufstreiben, ja zersprengen, wenn der Druck zu groß wird. Eine Zertrümmerung des Scherbens tritt auch dann sehr leicht ein, wenn der letztere nicht vollkommen lufttrocken in den Brand gegeben wurde. Die Wasserdampfentwicklung ist dann unter Umständen so heftig, daß der geringe Porenraum eines fetten Tones nicht ausreicht für den Austritt der dampfförmigen Wassermengen und dieser gewaltsam unter Zerbersten der Umhüllung erfolgt. Als Gegenmittel dienen, ebenso wie bei 1. angegeben: Magerung des Tones, eventuell Abschlümmen der organischen Bestandteile.

### 3. Der Scherben ist zu weich und leicht zerbrechlich.

Der Ton ist in diesem Falle meist zu mager und arm an Tonsubstanz. Auch der Flußmittelgehalt genügt nicht, um bei der niedrigen Brenntemperatur die erforderliche Verkittung der Massenteilchen herbeizuführen. Die Schwindung ist dann meist ganz gering und die Porosität außergewöhnlich groß. Es empfiehlt sich nun einerseits die Mischung des Tones mit mehr oder weniger großen Mengen eines fetten Tones, vorausgesetzt, daß man bei Silberschmelzhitze einen brauchbaren Irdenscherben erzielen will. Andererseits müßte man versuchen, ob sich der Tonsubstanzgehalt durch Schlämmen des Rohtones wesentlich erhöhen läßt. Für eine weitere Beurteilung des Tones ist jedenfalls ein Teil des Probeziegels bei höherer Temperatur zu brennen, bei der dann vielleicht die angestrebte Verkittung eintritt und ein annehmbares Brennprodukt erzielt wird.

### 4. Die Farbe des Scherbens ist unansehnlich.

Für viele Fabrikate, welche zu der Gruppe „Irdeware“ gezählt werden, ist die Färbung des Scherbens ein Hauptfordernis. Sie soll, wenn man von einer bestimmten Tönung absiehen will, möglichst einheitlich sein. Jedenfalls müssen auffallende Verfärbungen, wie sie durch das Vorhandensein größerer Verunreinigungen hervorgerufen werden (Körner von kohlensaurem Kalk, von Gips, von Braumstein, Eisenoxydverbindungen u. a.) vermieden werden. Das kann in der Regel durch Abschlümmen dieser Bestandteile oder feineres Vermahlen derselben ohne große Mühe erreicht werden. Dabei muß natürlich berücksichtigt werden, daß durch das Abschlümmen auch andere, sehr wohl brauchbare Bestandteile aus dem Ton entfernt werden können und dann die Zusammensetzung nicht unwesentliche Änderungen erleiden kann. In vielen Fällen dürfte deshalb, besonders dann, wenn es sich um Herstellung feinerer Massen

handelt, das Vermahlen des Rohtones vorzuziehen sein, zumal wenn man berücksichtigt, daß durch den Schlämmprozess mitunter nicht unerhebliche Mengen Rückstände angehäuft werden, deren Transport mit Unkosten verbunden ist, und deren Hauptbestandteil meist grober Sand ist, der nachher dem geschlämmbten Ton wieder in anderer, feinerer Form als Magerungsmittel zugesetzt werden muß.

Wie bereits erwähnt, handelte es sich bis jetzt immer um die Beurteilung von Rohtonen, wie sie aus der Grube kommen. Es wurden dabei nur Möglichkeiten zur Beseitigung dieser und jener Mängel erwähnt, wie sie sich bei der Herstellung der Brennproben ergaben. Ob die zur Erzielung eines bestimmten Produktes erforderlichen Maßnahmen immer zweckmäßig sind, ist in vielen Fällen eine Frage rein wirtschaftlicher Natur und muß im Einzelfall der Kalkulation überlassen bleiben. Jedenfalls müssen in erster Linie für die Beurteilung eines Tones dessen Untersuchungsergebnisse maßgebend sein, erst in zweiter Linie können dann die für das angestrebte Fabrikationsprodukt charakteristischen Eigenschaften und notwendigen Bedingungen Berücksichtigung finden. Die erwähnten Versuche und Vorschläge beziehen sich deshalb im wesentlichen ganz allgemein auf die Herstellung der gesamten Irdware, wenn sie für alle Brenntemperaturen der Ware, z. B. bei SK. 1 und SK. 4 wiederholt werden. Sie finden im besonderen Anwendung bei der Fabrikation der ordinären Irdware.

Für die Herstellung glasierter und feiner Irdware bedürfen sie einer umfangreichen Ergänzung durch Versuche, welche bezeichnen, den Scherben als Glasurunterlage brauchbar zu machen und sein Aussehen zu verbessern. Die Verwendbarkeit eines Tones zur Schamottefabrikation hängt indessen fast ausschließlich von seiner Feuerbeständigkeit ab, welche durch weitere Brennversuche bei erheblich höheren Temperaturen zu ermitteln ist.

### Feuerfestigkeitsbestimmung.

Zur Ermittlung der Feuerfestigkeit bzw. der Schmelztemperatur feuerfester Tone bedient man sich allgemein des von Deville konstruierten Gebläseofens (Fig. 5). Dieser besteht aus dem Luftraum  $L$  und dem von diesem durch eine starke durchlochte Eisenplatte getrennten Schmelzraum  $S$ , welcher durch einen dickwandigen Mantel aus feuerfestem Material (übereinanderliegende Ringe aus gebranntem Magnesit und Kaolin) gebildet wird. Zur Ausführung des Versuchs wird der aus Tonerde und Kaolin hergestellte, 5 cm hohe, 5 mm starke Schmelziegel mit einem Durchmesser von 5 cm

zu etwa einem Drittel mit sandiger geglähter Tonerde gefüllt und in diese abwechselnd SK. 26, Versuchstonkegel, SK. 27, SK. 28 usw. am Rande herum eingesetzt, nachdem der Anfang der Reihe durch Einsetzen eines Stäbchens mit quadratischem Querschnitt aus reiner Tonerde bezeichnet war. Der Tiegel wird dann durch einen 5 mm starken Deckel aus demselben Material abgeschlossen und auf einem 4 cm hohen, chenfalls aus Kaolin-Tonerdeschamotte bestehenden Klotz von demselben Durchmesser über die mittlere Öffnung der Eisenplatte in den Schmelzraum eingesetzt. Nachdem man etwa  $\frac{1}{2}$  Liter glühende Holzkohlen um den Tiegel geschichtet und dann den ganzen, 35 cm hohen übrigen Schmelzraum von 11 cm Durchmesser mit etwa 1200 g Retortengraphit ausgefüllt hat, wobei man anfangs den Tiegel mit einer langen Zange oder einem starken Draht sanft andrücken muß, läßt man in den unteren Luftraum, der als Windkessel wirkt, Preßluft eintreten und reguliert durch ein seitlich angebrachtes, U-förmig gebogenes Glasrohr den Druck auf etwa 10 cm Wassersäule. Der durch die glühende Holzkohle zur Entzündung gebrachte Graphit brennt in etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde nieder, was man am Sinken des Druckes erkennen kann. Um diesen möglichst konstant zu halten, deckt man den Schmelzraum vorteilhaft mit einer passenden Schamottekapsel ab. Die Druckluft kann natürlich auch durch ein gewöhnliches Fußgebläse erzeugt und dieses unmittelbar mit dem Ofen verbunden sein. Man sperrt die Zuleitung ab, um den Schmelzraum einen Augenblick zu beobachten. Sobald der Tiegel frei geworden ist, nimmt man ihn mit der Zange heraus und schlägt vorsichtig den immer etwas (infolge unreinen Graphits) angeschmolzenen Deckel ab. Aus dem Vergleich der Schmelzung des Versuchstones mit derjenigen der Segerkegel ergibt sich dann, in welcher Richtung der Versuch zu wiederholen ist. Sind beispiels-

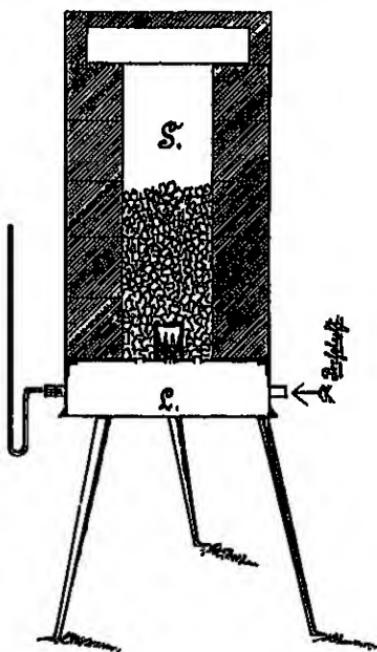


Fig. 5. Daville-Ofen im Schnitt  
L = Luftraum, S = Schmelzraum  
Rechts befindet sich die Eintrittsöffnung für Druckluft, links der Druckmesser, bestehend aus einem U-förmig gebogenen Glasrohr, welches bis zu den beiden unteren Marken mit Wasser gefüllt wird.

weise die Kegel Nr. 26 bis 28 ungeschmolzen, 29 angeschmolzen und 30 steht noch ebenso wie der Versuchskegel, so wird man zweiten Tiegel mit SK. 30 bis 34 und dem Versuchskegel zu beschaffen haben. Durch Anwendung einer gleichen Menge Graphit wie ersten Versuch, etwa 1200 g, wird man in dem nunmehr stark gewärmten Ofen sicher eine um mehrere Kegel höhere Temperatur erreichen als vorher und damit dem Ziele, der Feststellung Schmelzpunktes eines Versuchstones, um einen Schritt näher kommen usw. Schließlich wird man das Ergebnis erhalten, daß in dem Brande der Versuchskegel und ein Teil der Segerkegel ungeschmolzen ist, während der andere Teil noch steht. Dann nach den gemachten Beobachtungen ein letzter Brand so geworden, daß das Ergebnis mit Sicherheit den Schmelzpunkt der innerhalb eines Temperaturintervalls von zwei Segerkegeln festzutritt indessen beim ersten Brand der Fall ein, daß der Versuchskegel niedergeschmolzen ist, während SK. 26 noch steht, so ist der ohne weiteres als „nicht feuerfest“ zu bezeichnen, entsprechend dem Übereinkommen der deutschen Fabrikanten feuerfester Produkte.

### Brennvorrichtungen und Segerkegel.

Bevor weitere Laboratoriumsversuche besprochen werden können, muß einiges über die Brennvorrichtungen und Temperaturmessung erörtert werden, zumal im keramischen Laboratorium im allgemeinen erheblich höhere Temperaturen in Anwendung sind, als sie für chemische Prozesse benötigt werden. Ihre Feststellung geschieht zum Teil durch Vergleich mit den Schmelzpunkten edler Metalle und ihrer Legierungen. Letztere werden zu dünnen Plättchen geschlagen, in unmittelbarer Nähe der Brennprodukte an von unsichtbaren Stellen der Brennapparate aufgestellt und, sobald die Schmelzung dieser Blechstückchen beobachtet wird, das Feuer abgebrochen. Am meisten verwendet werden z. B. Silber für die niedrigen Temperaturen der Irdeware ( $950^{\circ}$  C) und wenig höher Gold ( $1060^{\circ}$  C) für bestimmte dichtere Massen und weniger leicht flüssige Glasarten, darüber hinaus Legierungen von Gold und Platin im entsprechenden Verhältnis.

Zur Kontrolle der unterhalb Silberschmelzhitze liegenden Brenntemperaturen, und zwar von etwa  $600^{\circ}$  C an, bei welchen das Feuer brennen von Lüstern und Porzellansfarben stattfindet, sowie höheren Temperaturen:

Etwa  $1050^{\circ}$  bis  $1250^{\circ}$  also zum Brennen von Steingut (und feiner Irdeware,  $1250^{\circ}$  bis  $1350^{\circ}$  für Klinker, Fußbodenplatten).

Nr.	Chemische Zusammensetzung								Schmelzpunkt nach Simonis
	0,5 $Na_2O$	0,25 $CaO$	0,25 $MgO$	0,02 $Al_2O_3$	1,0 $B_2O_3$	1,04 $SiO_3$			
021	0,5	$Na_2O$	0,25 $CaO$	0,25 $MgO$	0,02 $Al_2O_3$	1,0 $B_2O_3$	1,04 $SiO_3$		650 °C
020	"	"	"	"	0,04	"	"	1,08	"
019	"	"	"	"	0,08	"	"	1,16	"
018	"	"	"	"	0,13	"	"	1,26	"
017	"	"	"	"	0,20	"	"	1,40	"
016	"	"	"	"	0,31	"	"	1,61	"
015a	0,432		0,432	"	0,34	"	0,86	2,06	"
014a	0,385		0,385	0,230	"	"	0,77	1,92	"
013a	0,343		0,343	0,314	"	"	0,69	1,78	"
012a	0,315		0,341	0,314	0,365	"	0,68	2,04	"
011a	0,319		0,340	0,311	0,400	"	0,68	2,38	"
011	0,5	$PbO$	0,5	—	0,8	"	1,0	3,6	"
010	0,3 $K_2O$	0,7 $CaO$	0,2 $Fe_2O_3$	0,3	"	0,5	"	3,5	"
09	"	"	"	"	"	0,45	"	3,55	"
08	"	"	"	"	"	0,40	"	3,60	"
07	"	"	"	"	"	0,35	"	3,65	"
06	"	"	"	"	"	0,30	"	3,70	"
05	"	"	"	"	"	0,25	"	3,75	"
04	"	"	"	"	"	0,20	"	3,80	"
03	"	"	"	"	"	0,15	"	3,85	"
02	"	"	"	"	"	0,10	"	3,90	"
01	"	"	"	"	"	0,05	"	3,95	"
1	"	"	"	"	"	—	—	4,0	"
2	"	"	"	0,1	"	0,4	—	4,0	"
3	"	"	"	0,05	"	0,45	—	4,0	"
4	"	"	"	—	—	0,50	—	4,0	"
5	"	"	"	—	—	0,50	—	5,0	"
6	"	"	"	—	—	0,60	—	6,0	"
7	"	"	"	—	—	0,70	—	7,0	"
8	"	"	"	—	—	0,80	—	8,0	"
9	"	"	"	—	—	0,90	—	9,0	"
10	"	"	"	—	—	1,0	—	10,0	"
11	"	"	"	—	—	1,2	—	12,0	"
12	"	"	"	—	—	1,4	—	14,0	"
13	"	"	"	—	—	1,6	—	16,0	"
14	"	"	"	—	—	1,8	—	18,0	"
15	"	"	"	—	—	2,1	—	21,0	"
16	"	"	"	—	—	2,4	—	24,0	"
17	"	"	"	—	—	2,7	—	27,0	"
18	"	"	"	—	—	3,1	—	31,0	"
19	"	"	"	—	—	3,5	—	35,0	"
20	"	"	"	—	—	3,9	—	39,0	"
Nr. 21 bis 25 werden nicht mehr fabriziert.									
26	0,3 $K_2O$	0,7 $CaO$	—	7,2 $Al_2O_3$	—	72,0 $SiO_3$	—	1650	"
27	"	"	"	20,0	"	200,0	"	1670	"
28	"	"	"	—	1,0	"	—	1690	"
29	"	"	"	—	1,0	"	—	1710	"
30	"	"	"	—	1,0	"	—	1730	"
31	"	"	"	—	1,0	"	—	1750	"
32	"	"	"	—	1,0	"	—	1770	"
33	"	"	"	—	1,0	"	—	1790	"
34	"	"	"	—	1,0	"	—	1810	"
35	"	"	"	—	1,0	"	—	1830	"
36	"	"	"	—	1,0	"	—	1850	"
37	"	"	"	—	1,0	"	—	1880	"
38	"	"	"	—	1,0	"	—	1910	"
39	"	"	"	—	1,0	"	—	1940	"

Steinzeug und Hartsteingut (roh),  $1350^{\circ}$  bis  $1450^{\circ}$  für Porzellan,  $1450^{\circ}$  bis  $1650^{\circ}$  für Schamotte, Zement, Silikasteine und für darüber hinausliegende Temperaturen bedient man sich allgemein der nach Seger als Segerkegel bezeichneten, durch Simonis teilweise in der Zusammensetzung verbesserten Glasurmischungen, deren Schmelzpunkt

ein für allemal durch Vergleich mit wissenschaftlichen Apparaten, den verschiedenen Pyrometern, festgelegt wurde und durch peinlich genaue Beobachtung der zu ihrer Herstellung gegebenen Vorschriften gewährleistet wird. Dabei gilt als Schmelzpunkt derjenige, bei dem die Spitze des als 3 bis 5 cm hohe Pyramide geformten Kegels seine Unterlage berührt.

Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung und deren Einfluß auf die Schmelzbarkeit der Segerkegel, wie sie fabriziert werden und in Anwendung sind, gibt die vorstehende Tabelle (S. 39).

Zum Brennen der nach den erwähnten Gesichtspunkten vorgenommenen Massenmischungen bedient man sich im Laboratorium möglichst einfach konstruierter Apparate, die indessen in ihren Dimensionen nicht allzu klein gewählt werden dürfen. Es pflegen sonst häufig schlerhafte Erscheinungen an den Proben aufzutreten, welche lediglich eine Folge ungleichmäßiger oder zu schneller Erhitzung sind. Dies entgeht aber unter Umständen leicht der Beobachtung und kann auch zu unzweckmäßigen Abänderungen der Massenzusammensetzung Veranlassung geben. Ganz allgemein dienen zum Brennen der Probeziegel sogen. Muffeln, d. h. aus Schamotte hergestellte

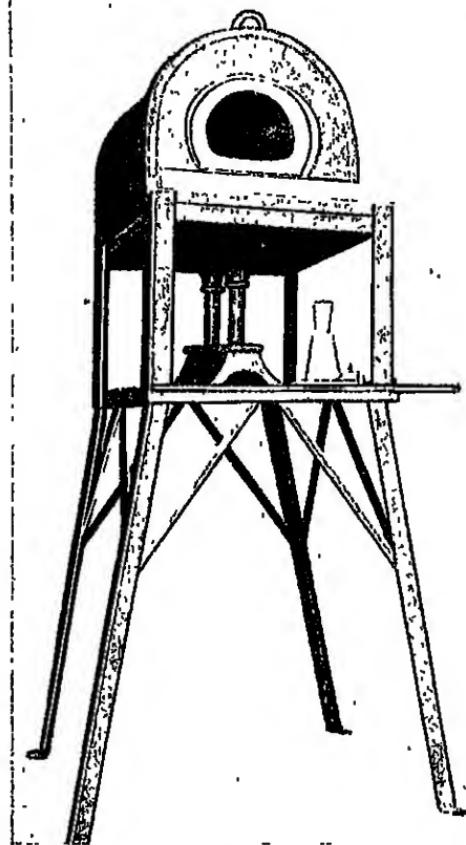


Fig. 6. Kleine Gasmuffel mit Vorsetzer zum Abschließen, welcher das mit einem Tonstopfen lose abgedichtete Schauloch trägt.

Kästen, welche, in einer feuerfesten Ummantelung stehend, durch beliebige Wärmequellen auf die beabsichtigte Temperatur erhitzt werden können. Je kleiner die Muffel ist, um so schneller wird die Temperatur steigen und der Endpunkt des Brandes erreicht sein, um so schneller wird auch andererseits die Abkühlung vor

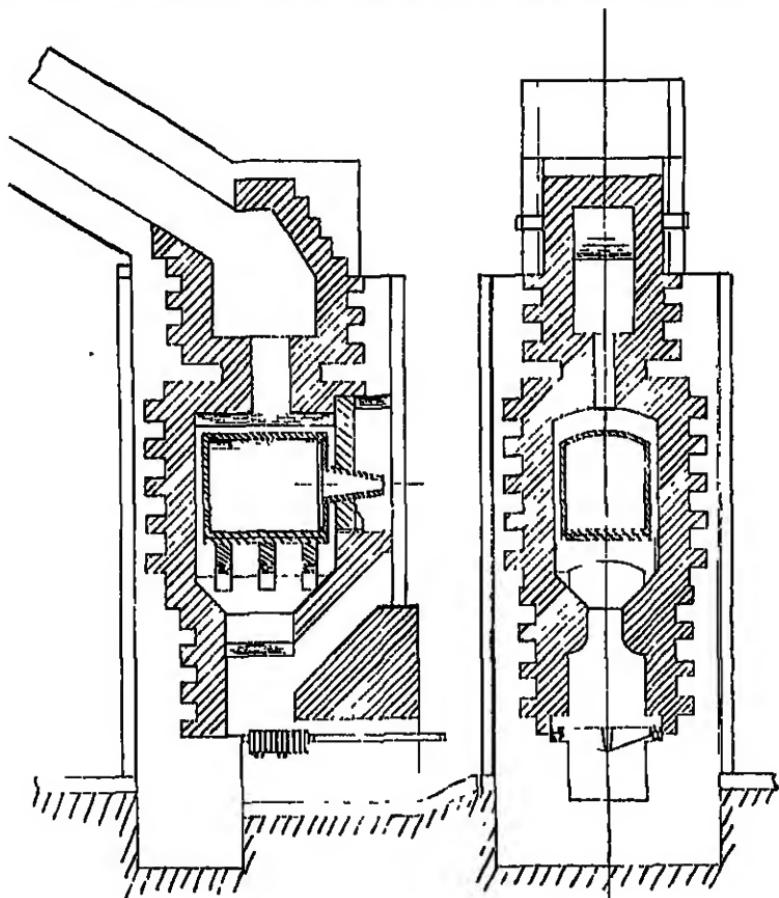


Fig. 7. Abbildung einer sogen. Schaffnermuffel  
für Holz- und Kohlenfeuer im Längs- und Querschnitte mit Schornstein.  
Das Schornsteinunter ist schraffiert gezeichnet.

sich gehen. Die Proben werden mit Hilfe von feuerbeständigen Ständern, Stäben, Unterlagsringen usw. in der Muffel derartig eingebaut, daß sie eine möglichst kleine Auflage haben, also die Hitze möglichst gleichmäßig von allen Seiten wirken kann und ein Verziehen oder gar Zerreissen infolge ungleichmäßiger Erhitzung vermieden wird. Fig. 6 u. 7 zeigen zwei derartige Muffeln in Ansicht und im Schnitt, und zwar Fig. 6 eine kleine Gasmuffel von 2 Liter Inhalt und Fig. 7 eine eingemauerte Muffel für Holz- oder

Kohlenfeuer mit 80 Liter Inhalt im Schnitt. Bei beiden Apparaten ist die eigentliche Muffel aus einem Stück hergestellt und auf der Vorderseite durch einen sogen. Vorsetzer, welcher auch das Schau- loch trägt, mittels feuerfesten Mörtels zu verschließen.

### Bleische Rohglasuren für alle Arten von Irdeware<sup>1)</sup>.

In überwiegender Mehrheit finden zum Glasieren der nach den erwähnten Mischversuchen hergestellten, gewöhnlichen Irdeware-scherben billige Rohglasuren Verwendung, deren Flüssmittelgehalt in der Hauptsache durch Bleioxyd repräsentiert wird. Ursprünglich bediente man sich sogar zur Herstellung eines Glasurüberzuges nur des Bleiglanzes und der Bleiglätte. Bleioxyd bildet bekanntlich, mit Kieselsäure zusammengeschmolzen, jenes durchsichtige, spröde Produkt, welches wir allgemein als Glas bezeichnen. Der kieselsäure-haltige Tonscherben wird also, mit einer Schicht Bleiglätte überzogen, sich im Feuer mit einer Glashaut bedecken, welche ihn für Flüssigkeiten undurchlässig und gegen mechanische Einfüsse widerstandsfähiger macht. Dieser Glasüberzug, die Glasur, wird aus einem Gemisch von Bleisilikaten bestehen, deren Kieselsäuregehalt um so größer ist, je höher die Brenntemperatur und je länger die Brenndauer war. Mit dem steigenden Kieselsäuregehalt der Silikate nimmt aber ihre Löslichkeit ab, während Härte und Widerstandsfähigkeit wachsen. Man wird also von diesem Standpunkt aus bestrebt sein, die Bleiglasuren so hoch wie möglich einzubrennen, wenn man berücksichtigt, daß z. B. Gebrauchsgeschirr in häufige Berührung mit sauren Speisen kommt, deren Säuregehalt zu einer Zersetzung des Bleisilikates unter Bildung von außerst giftigem essigsauren Bleioxyd führen kann. Von derselben Erwägung ausgehend, bestimmt denn auch das sogen. Bleigesetz, daß solches Gebrauchsgeschirr beim Kochen mit vierprozentiger Essigsäure kein Blei an letztere abgeben darf.

Zur Herstellung dieser Glasuren ist man deshalb langsam von der Verwendung reiner Bleiglätte abgekommen und benutzt dazu nach bestimmten Prinzipien zusammengestellte Glasurmischungen, wie sie sich aus der Berechnung chemischer Formeln ergeben. Als Brenntemperatur kommt fast durchweg Silberschmelzhitze = etwa 950° C, entsprechend Segerkegel 100 in Betracht. Man ist dann sicher, bei normaler Zusammensetzung einigermaßen widerstandsfähige Glasuren

1) Berge, Mitteilungen aus dem Laboratorium. Sprechsaal 1913, Nr. 9 u. 10.

zu erhalten und trägt gleichzeitig dem Wunsche Rechnung, möglichst billig, d. h. bei möglichst niedriger Temperatur brennen zu können. Im Übrigen werden auch viele der für gewöhnliche Irdeware in Frage kommenden Tone eine erheblich höhere Brenntemperatur nicht vertragen, sondern infolge der vielfach darin enthaltenen Verunreinigungen schon wenig über  $1000^{\circ}\text{C}$  niederschmelzen.

Pukall gibt in seinem Leitfaden: „Keramisches Rechnen“, als Typus für normal zusammengesetzte bleiische Rohglasuren die Formel:

$$1,8 - 3,0 \text{ } SiO_2 \circ - 0,3 \text{ } Al_2O_3 \text{ } R''O,$$

worin  $R''O$  die basischen Flußmittel bedeuten, als welche neben viel Bleioxyd wenig Alkali und mitunter geringe Mengen alkalische Erden in Frage kommen. Als Rohmaterialien kommen nur wasserunlösliche Stoffe in Betracht, die in feiner Verteilung und inniger Mischung als wässerige Aufschlämmung auf den rohen oder gebrannten (verglühten Scherben) aufgebracht werden. Wasserlösliche Bestandteile würden dabei von dem porösen Scherben aufgesaugt und somit der Glasurmischnung ganz oder zum großen Teil entzogen werden. Die Berechnung der zum Versatz erforderlichen Gewichtsmengen nach der Segerformel wird jedem Chemiker mit Hilfe der stöchiometrischen Gesetze ohne weiteres geläufig sein, wenn man berücksichtigt, daß immer nur die sogen. fixen Bestandteile der einzelnen Verbindungen an der Glasbildung teilnehmen. Immerhin mag an einem willkürlichen Beispiel diese Berechnung vorgeführt werden. Der einer Segerformel:

$$2,0 \text{ } SiO_2 \text{ } 0,2 \text{ } Al_2O_3 \left\{ \begin{array}{l} 0,85 \text{ } PbO \\ 0,10 \text{ } K_2O \\ 0,05 \text{ } CaO \end{array} \right.$$

entsprechende Versatz würde sich normalerweise, wie folgt, berechnen lassen: Mit den Flußmitteln beginnend, sind

1. 0,85 Mol  $PbO$  aus der wohlseilen, genügend reinen Bleiglätte ( $PbO$ ) zu entnehmen, und zwar unter Anwendung des dem Bleioxyd zukommenden Molekulargewichts (223) in einer Menge von  $0,85 \times 223 = 189,55$  Gewichtsteilen.

2. Für das  $K_2O$  kommt als einziges wohlseiles, wasserunlösliches Material nur der Kalifeldspat mit der chemischen Zusammensetzung  $6 \text{ } SiO_2 \text{ } Al_2O_3 \text{ } K_2O$  und dem Molkulargewicht 556 in Frage. Für 0,10 Mol  $K_2O$  würden also  $0,1 \times 556 = 55,6$  Gewichtsteile dieses Körpers erforderlich sein. Mit den 0,1 Mol  $K_2O$  werden aber gleichzeitig, entsprechend der Feldspatzusammensetzung, auch 0,1 Mol  $Al_2O_3$  und 0,6 Mol  $SiO_2$  eingeführt. Diese Mengen sind

also von den betreffenden Positionen der Segerformel in Abzug zu bringen, so daß nunmehr außer 0,05 Mol  $CaO$  nur noch  $0,2 - 0,1 = 0,1$  Mol  $Al_2O_3$  und  $2,0 - 0,6 = 1,4$  Mol  $SiO_2$  zu berechnen wären.

3.  $CaO$  wird vorteilhaft aus kohlensaurem Kalk (Marmor, Kalkspat, Kreide), von der Zusammensetzung  $CaCO_3$  und dem Molekulargewicht 100 berechnet, da sich die schwefelsauren Salze meist erst oberhalb der für diese Glasuren in Frage kommenden Brenntemperatur (etwa 950° C) vollständig zersetzen und deshalb zu schlerhaften Erscheinungen, wie Matt- oder Blasigwerden der Glasur, Veranlassung geben.

Die erforderliche Menge würde  $0,1 \times 100 = 10$  Gewichtsteile betragen.

4. Der noch vorhandene Rest an  $Al_2O_3$  (0,1 Mol) kann als geglättete oder hydratische Tonerde, da diese aber verhältnismäßig teuer ist, besser als Kaolin von der Formel  $2 SiO_2 Al_2O_3 2 H_2O$  mit dem Molekulargewicht 258 eingeführt werden. Und zwar erfordern 0,1 Mol  $Al_2O_3$  davon  $0,1 \times 258 = 25,8$  Gewichtsteile Kaolin, indem gleichzeitig, dessen Formel entsprechend,  $0,1 \times 2 = 0,2$  Mol  $SiO_2$  mit eingeführt werden, die wiederum von dem noch bestehenden Rest der letzteren (1,4 Mol siehe oben) in Abzug zu bringen sind, so daß sich derselbe auf  $1,4 - 0,2 = 1,2$  Mol ermäßigt. Er wird

5. in Form reinen Quarzsandes von der Zusammensetzung  $SiO_2$  mit dem Molekulargewicht 60 dem Versatz zugemischt und zwar in Höhe von  $1,2 \times 60 = 72$  Gewichtsteilen.

Der gesamte Glasurversatz würde also lauten:

189,55	Gewichtsteile	Bleiglätt,
55,60	"	Kalifeldspat,
10,00	"	Marmor,
25,80	"	Kaolin (rein geschlämmt),
72,00	"	Sand (von Hohenbocka)

zusammen 352,95 Gewichtsteile.

Die benötigten Mengen werden nun zusammengewogen und in der Glasururnthle, einer aus Hartporzellan oder Feinsteinzeug hergestellten, mit einem verschraubbaren Deckel und Gummidichtung verschenen Flasche von 3 bis 4 Liter Inhalt mittels Porzellankugeln und Wasser so lange gemahlen, bis der Inhalt ein Sieb von 3000 bis 4000 Maschen auf 1 qm ohne Rückstand passiert. Kleinere Mengen (30 bis 50 g) können im Laboratorium mit Hilfe von Glasschale und Reiber feingerieben werden, bis einzelne Körnchen mit bloßem Auge nicht mehr zu unterscheiden sind.

Das Glasieren geschieht dann in der Weise, daß der dünnflüssige Glasurbrei mit Hilfe eines kleinen Tiegels an die Probeziegel angegossen wird. Es genügt zur Beurteilung ein Querstreifen von etwa 1 cm Breite, so daß auf einen Probeziegel bequem sechs verschiedene Glasurproben und mehr nebeneinander aufgetragen werden können. Man wird deren Zusammensetzung zweckmäßig recht verschieden wählen, um die Wirkung der einzelnen Komponenten gut beurteilen zu können. Ein anschauliches Bild würden etwa Glasuren von folgender Zusammensetzung ergeben:

1.	$1,8 SiO_2$	$PbO$	
2.	$2,8 SiO_2$	$0,05 Al_2O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,95 PbO \\ 0,05 K_2O \end{array} \right.$
3.	$2,0 SiO_2$	$0,20 Al_2O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 PbO \\ 0,1 K_2O \end{array} \right.$
4.	$1,8 SiO_2$	—	$\left\{ \begin{array}{l} 0,9 PbO \\ 0,1 CaO \end{array} \right.$
5.	$2,4 SiO_2$	$0,15 Al_2O_3$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,8 PbO \\ 0,1 K_2O \\ 0,1 CaO \end{array} \right.$

Das Aussehen der bei SK. 010 aufgeschmolzenen Glasuren ist in der Hauptsache maßgebend für ihre Beurteilung, die sich in bestimmten Fällen außerdem auf deren sonstiges Verhalten beziehen kann.

Bezüglich des Rissigwerdens sei bemerkt, daß auf stark porösen Scherben alle Glasuren nach kürzerer oder längerer Zeit reißen, und zwar infolge der sehr verschiedenen Ausdehnungskoeffizienten von Glasur und Scherben. Deshalb wird nur ein dicht gebrannter Scherben in der Lage sein, die Glasur rissfrei zu tragen. Ist dieser Zustand annähernd erreicht, so läßt sich die angestrebte Annäherung der Ausdehnungskoeffizienten erfahrungsgemäß noch unterstützen durch Erhöhung des Tonerdegehaltes der Glasur. Jedenfalls ist das Rissigwerden der Glasur nicht als ein besonderer Fehler der letzteren anzusehen, sondern der Hauptfehler liegt in dem zu lockeren Gefüge des Scherbens. Letzterer ist dann, soweit das angängig ist, zu verdichten, was auf die einfachste und vorteilhafteste Weise durch Zusatz von Kalk geschieht. Auf die Verdichtung der Glasurunterlage wird übrigens noch in dem Kapitel „Eingöben“ zurückgekommen werden.

Ist die Glasur nur wenig oder überhaupt nicht durchgeschmolzen, so ist die Menge der Flußmittel gegenüber den anderen Bestandteilen zu gering. Mit anderen Worten, sie enthält

zu viel Tonerde oder Kieselsäure, oder auch von beiden zu viel, während es an Bleioxyd fehlt. Man darf bei bleiischen Rohglasuren für SK. 010 in der Regel nicht unter 0,85 Mol  $PbO$  gehen. Dabei darf die Tonerde nie mehr als  $1/10$  der molekularen Kieselsäuremenge betragen. Ganz fehlende Tonerde gibt meist Veranlassung zum Entglasen, d. h. die Glasur trübt sich, nachdem sie geschmolzen war. Mitunter kann jedoch ein geringer (bis 0,1 Mol) Tonerdegehalt durch einen solchen an  $CaO$  ersetzt werden, wenn der Kieselsäuregehalt unter 2,0 Mol bleibt.

Eine gelaufene Glasur bürgt, vorausgesetzt daß die Brenntemperatur nicht überschritten wurde, für einen zu hohen Flußmittelgehalt gegenüber Tonerde und Kieselsäure. In diesem Fall ist entweder die molekulare Menge der beiden letzteren zu erhöhen, natürlich immer innerhalb der dem Typus entsprechenden Grenzen, oder das Bleioxyd ist teilweise durch Alkali oder Erdalkali zu ersetzen.

Unter der Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte können Mischungen der Glasurproben vorgenommen werden, um ein normales Verhältnis zwischen den einzelnen Komponenten herzustellen. Es können auf diese Weise aus lauter unbrauchbaren Glasuren eine ganze Reihe guter Glasuren gewonnen werden, deren einfache Segerformel sowohl aus den Formeln, als aus den Versätzen der Mischungsglieder rechnerisch ermittelt werden und zur Vereinfachung des neuen Versatzes dienen kann (vergl. Pukall, Keram. Rechnen, Kap. IV, Ermittelung der Segerformel von Glasurmischungen und deren Zurückführung auf einfache Versätze.)

Ist auf diese Weise eine durchaus brauchbare Glasur gefunden oder hatte sich eine solche bereits durch die ersten Versuche ergeben, so wird man dieselbe zur Herstellung gefärbter Glasuren verwenden können und sie deshalb als Grundglasur für solche bezeichnen.

Die Färbung der Gläser wird auf sehr einfache Weise durch Zusatz geringer Mengen färbender Metalloxyde zum Versatz erreicht. Die Farhwirkung dieser Gläser ist indessen in erster Linie abhängig von der Farbe des Scherbens, auf welchen sie aufgetragen werden soll. Diese wird mit der gefärbten Glasur zusammen eine Mischfarbe hervorrufen, deren Aussehen der beabsichtigten Wirkung nur dann entsprechen wird, wenn die Färbung des Scherbens gegenüber derjenigen der Glasur nur unbedeutend ist, d. h. nicht viel von Weiß abweicht.

Nun besitzen aber die für Irdengeschirr verwendeten gewöhnlichen Ziegeltonen in überwiegender Mehrzahl eine mehr oder weniger rote Brennsfarbe, die auf ihren Gehalt an Eisenoxydverbindungen zurückzuführen ist. Die letzteren sind es auch, die den Farbton der

farbigen Glasuren immer nach Braun und Braunschwarz hin beeinflussen werden. Um die Glasurfarbe vor diesem Einfluß zu schützen, gibt es zwei Wege. Der erste führt dahin, daß man die Glasur gleichzeitig färbt und undurchsichtig macht. Dieses Verfahren ist jedoch teuer und findet nur Anwendung bei der Herstellung der sogen. Fayence- oder Schmelzware, auch Majolika genannt. Von dieser Irdeware und ihren Glasuren wird weiter unten die Rede sein. Eine zweite Methode erreicht den beabsichtigten Zweck dadurch, daß man den unansehnlichen, mißfarbenen Scherben mit einer dünnen Schicht eines weißbrennenden Tones, der Engobeschicht überzieht, welche ihrerseits den gewünschten reinen Farbeneffekt nicht mehr zu stören imstande ist.

### Engoben oder Begüsse.

Zum Engobieren, d. h. zur Herstellung der den mißfarbenen Scherben verdeckenden Zwischenschicht kommen nur reinfarbig brennende, und zur Erzielung bestimmter Farbtöne durch Anwendung gefärbter Glasuren oder farbloser Glasuren auf gefärbten Begüßsen, nur weißbrennende Tone in Frage. Um diese für die verschiedenen Scherben brauchbar zu machen, hat man nur nötig, sie bezüglich der Schwindung dem Scherbenmaterial anzupassen. Das geschieht nach denselben Grundsätzen, wie sie oben für die Irdwarenmassen angewendet wurden. Die Schwindung wird durch fette Tone vermehrt, durch magere Tone, reinen Sand, Schamottemehl u. a. vermindert. Durch einen Zusatz von Kreide wird die Engobeschicht verdichtet und gehärtet, so daß mitunter das Aufbringen einer kalkhaltigen Begüßschicht auf den porösen Irdenscherben genügt, um das Rissigwerden der übergelagerten Glasurschicht zu verhindern.

Man wird versuchswise eine größere Auswahl weißbrennender Tone in sein vermahlenem Zustande als dünnflüssigen Brei nebeneinander auf den rohen, lufttrocknen Scherben anstragen und aus dem Ergebnis des Brandes beurteilen können, welche Zusätze jeweils zu machen sind, um eine rissfreie, harte und festsitzende Engobeschicht zu erzielen. Dabei ist gleichzeitig festzustellen, in welchem Trockenzustand sich der Scherben befinden muß, damit die Begüßschicht nicht etwa schon infolge der Trockenschwindung vom Scherben abgelöst wird. Mit anderen Worten, auch die Trockenschwindung muß derjenigen der Grundmasse angepaßt werden.

Ist auf diese Weise die Grundengobe gefunden, so kann diese durch Vermahlen mit färbenden Oxyden in wechselnden Prozentsätzen gefärbt werden. Nach dem Verglühen wird dann die

farblose Glasur aufgebracht, die nach dem Ausbrennen ähnliche Farbeneffekte erscheinen läßt, wie sie farbige Glasuren auf weißer Unterlage hervorrufen. Als färbende Oxyde kommen für die Engobetechnik hauptsächlich Kobaltoxyd (blau), Chromoxyd (grün), Eisenoxyd (rot bis braun und in geringer Menge gelb), Braunstein oder Manganoxyd (braun) und Mischungen derselben, z. B. Eisenoxyd und Kobaltoxyd (schwarz) in Frage. Durch Engobemalerei lassen sich so auch auf ganz ordinärem Scherben die reizvollsten Effekte erzielen, welche den Absatz und Verkaufspreis derartiger Fabrikate sehr vorteilhaft beeinflussen. Zur Technik der Engobemalerei ist noch zu bemerken, daß der Schlicker nicht gar zu dick aufgetragen werden soll, um das Reißen oder gar Abspringen der Schicht nicht zu begünstigen. Andererseits wird eine allzu dünne Schicht unter Umständen von der Glasur stark angegriffen, so daß leicht ein Fleckigwerden größerer Flächen eintreten kann, oder seine Linien vollkommen verschwimmen, ja gar verschwinden.

Die Verzierung des weißen, unter Umständen mit weißem Beguß verschenen Scherbens mit farbigen Glasuren, geschieht in der Regel nur durch Überzichen des ganzen Stücks, da die mit gefärbten Glasuren ausgeführte Malerei infolge der leichten Schmelzbarkeit dieser Idenwarenglasuren leicht verschwimmt. Das Verfahren findet deshalb hauptsächlich Anwendung zur Herstellung von billigen Ofenkacheln, Bauterrakotten und dergl.

Die in der Praxis vielfach geübte Methode des „Behautens oder Behauptens“ von Ofenkacheln kann man ausprobieren, indem man nach der Zusammensetzung der Engobe eine weiche Formmasse anmacht und diese auf frisch geformte Probeziegel aufstreicht. Nachdem die Oberfläche dann mit der Ziehklinge geglättet wurde, gibt man den frisch behauften Ziegel wieder in die Form zurück und preßt nochmals nach.

Die Färbung der Glasuren geschieht durch Vermahlen der letzteren mit Farboxyden, wie sie bereits bei den farbigen Beßlissen erwähnt wurden. Die gebräuchlichsten sind:

Kobaltoxyd	für Blau (etwa 1 bis 6%),
Kupferoxyd	„ Grün (etwa 1 bis 4%),
Manganoxyd	„ Braun (etwa 1 bis 5%),
Chromoxyd	„ Gelb (in geringen Mengen 0,5%),
„	„ Grün opak (in groß. Mengen über 1%),
Uranoxyd	„ Rotgelb (etwa 10%),
Eisenoxyd	„ Helligelb (etwa 2%),
„	„ Rotbraun (etwa 10%),

Nickelkarbonat für Graugrün (etwa 5%),  
Zinnoxyd „ Weiß (etwa 10 bis 15%),  
Zinkoxyd bewirkt matte Oberfläche (10 bis 20%),  
Rutil „ „ „ und färbt infolge seines  
Eisengehaltes gelblich (etwa 10%).

Durch Mischung können aus diesen reinfarbigen Glasuren unzählige Mischfarben erhalten werden<sup>1)</sup>.

### Frittenglasuren.

Während die bis jetzt besprochenen „bleiischen Rohglasuren“ fast ausschließlich für ordinäres Irdengeschirr und Bauterrakotten Verwendung finden, bedient man sich zum Glasieren feinerer Erzeugnisse dieser Gattung, des feinen Irdengeschirrs, feiner Terrakotten, der Fayence, Majolika und des Steinguts, meist komplizierter zusammengesetzter Gläser, deren Widerstandsfähigkeit merklich größer ist. Für die Komposition dieser Gläser werden aber sehr viel mehr verschiedenartige Materialien benötigt, deren Eigenschaft, in Wasser löslich zu sein, sie von der Verwendung in Rohglasuren aus den oben erwähnten Gründen ausschließt. Es sind dies hauptsächlich die Salze der Alkalien und Verbindungen der Borsäure, welche in größeren Prozentsätzen neben nicht unerheblichen Mengen der alkalischen Erden angewendet werden. Um die wasserlöslichen Bestandteile des Versatzes nutzbar zu machen, ist man gezwungen, diesen bis auf einen geringen Rest (5 bis 20%) an wasserlöslichen Bestandteilen zu einem Glas, der sogen. „Fritte“, zusammenzuschmelzen, welche nach dem Zerpulvern mit jenem Rest naß vermahlen wird, um dann erst als Glasur aufgetragen zu werden.

Einen Übergang zu diesen eigentlichen, aus „Fritte und Mühlensatz“ bestehenden Steingutglasuren bilden indessen die sogen. Schmelz- oder Fayenceglasuren<sup>2)</sup>. Ihre Zusammensetzung entspricht bis auf einen gewissen typischen Gehalt an Zinnoxyd im wesentlichen dem der bleiischen Rohglasuren, und das Einfüllen derselben hat, abgesehen davon, daß man zur Vermeidung von Reduktionserscheinungen gern etwas Salpeter in den Versatz einrechnet, nur den Zweck, eine feinere Verteilung des Zinnoxyds im Glas zu bewirken, sowie die Schmelzbarkeit der Glasur herabzusetzen. Bekanntlich schmilzt ein schon einmal vorgeschnittenes Glas beim

1) Berge, Mitteilungen aus dem Laboratorium. Sprechsaal 1913, Nr. 9 u. 10.

2) Berge, Mitteilungen aus dem Laboratorium. Sprechsaal 1913, Nr. 25.

zweiten Feuer leichter. — Das Zinnoxyd selbst bewirkt die beabsichtigte Trübung des Glases, welche den meist aus gewöhnlichem Ziegelton und etwa 20 bis 30% Kreide bestehenden unansehnlichen Scherben verdecken und den Gegenstand in reinem, glänzendem Weiß erscheinen lassen soll, wodurch ursprünglich wohl Porzellancharakter vorgetäuscht wurde. Diese wundervoll weich wirkende Glasur würde natürlich durch das Auftreten von Rissen, welche durch Aufnahme von Staub und Schmutz stark in Erscheinung treten, außerordentlich verlieren, weshalb die Unterlage, der Fayence-scherben, möglichst dicht gebrannt sein muß. Es wird das, wie gesagt, durch einen reichlichen Zusatz von Kalk ohne Schwierigkeit erreicht. Bei der Massebereitung ist indessen zu berücksichtigen, daß die Kreide möglichst fein, und zwar entweder durch Einschlämmen oder nasses Vermahlen verteilt ist. Im Laboratorium versahrt man so, daß man das schwach angefeuchtete Tonpulver mit der zu einem dünnen Brei aufgeschlämmt und durch ein 5000 Maschensieb zugegebenen Kreidemilch anmacht, eventuell auf Gipsplatten antrocknet und die Masse zu Probeziegeln verformt.

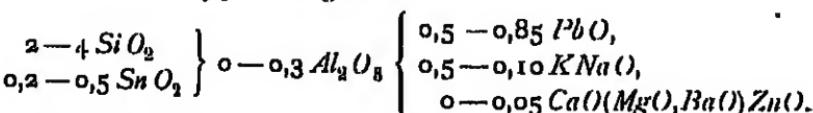
Beispielsweise soll aus einem Ton von Cadinen, dessen Kalkgehalt zu etwa 12%  $CaCO_3$  ermittelt wurde, eine Fayencemasse mit 26%  $CaCO_3$ -Gehalt hergestellt werden. Es berechnen sich nach dem Ansatz:

$$88:100 = 74:x$$

$$x = \frac{100 \times 74}{88} = 84,1 \text{ Gewichtsteile Cadiner Ton}$$

mit einem Gehalt von 10,1 Gewichtsteilen  $CaCO_3$ , welche zu 26 Gewichtsteilen zu ergänzen sind, so daß einsteils  $10,1 - 15,9 = 26$  Gewichtsteile  $CaCO_3$  und zur Kontrolle anderenteils  $84,1 - 15,9 = 100$  Gewichtsteile Masse erhalten werden. Für den Versatz sind also auf 84,1 Gewichtsteile Cadiner Ton 15,9 Gewichtsteile Kreide abzuwägen und in der angegebenen Weise zur Masse anzumachen.

Als Glasurtypus ist gebräuchlich:

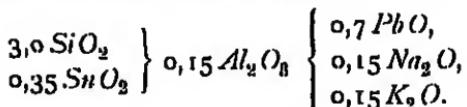


Die Flußmittel werden durch Bleioxyd und Alkali neben geringen Mengen alkalischer Erden repräsentiert. Die Berechnung des Versatzes geschieht in derselben Weise wie bei den bleiischen Rohglasuren. Nur wird gern ein Teil des Kalis aus Salpeter entnommen, um etwaigen Reduktionswirkungen des Frittefeuers zu begegnen,

welche bei dem erheblichen Gehalt an Schwermetall leicht eintreten und ein glattes Niederschmelzen des Glases erschweren können. Eine Eigentümlichkeit der Fayencefritten besteht darin, daß man dem Versatz die berechneten Mengen an Bleioxyd und Zinnoxyd in Form einer nach einem besonderen Verfahren hergestellten, innigen Mischung, als Zinn-, Bleiasche oder „Äscher“ zufügt.

Zur Äscherbereitung werden die in der Formel vorgeschriebenen molekularen Mengen Bleioxyd und Zinnoxyd aus den entsprechenden Metallen mit den Molekulargewichten 207 (*Pb*) und 118 (*Sn*) berechnet. Die gefundenen Gewichtsmengen werden in einem dünnwandigen Schamottetiegel niedergeschmolzen und diese Legierung verascht, wodurch eine sehr innige Mischung der beiden Oxyde entsteht, die dann mit den übrigen Versatzmaterialien zusammen eingefürtet wird. Die Fritte wird naß vermahlen und der Glasurbrei ohne weitere Zusätze auf den verglühlten Scherben aufgetragen.

Als Beispiel diene eine Glasur von der Formel:



Der zugehörige Versatz berechnet sich zu:

Blei (met.) . . . . .	144,9	Gewichtsteile = 156,1 <i>PbO</i>	}
Zinn " . . . . .	41,3	" = 52,5 <i>SnO</i> <sub>2</sub>	
Soda (kalz.) . . . . .	15,9	" Zus. = 208,6 Äscher.	
Salpeter . . . . .	20,2	"	
Feldspat . . . . .	27,8	"	
Sand (von Hohenbocka)	150,0	"	
Kaolin (von Zettlitz) .	25,8	"	
Zusammen		425,9 Gewichtsteile.	

Als Probe wird der zehnte Teil dieses Versatzes genügen. In sämtlichen Positionen desselben ist also das Komma eine Stelle nach links zu rücken; die sich dann ergebenden Gewichtsmengen sind abzuwägen, Zinn und Blei in der oben angegebenen Weise über einem Bunsenbrenner zu veraschen. Die Asche wird dann mit den übrigen Materialien zusammen fein gepulvert und dieses Gemisch nach Zusatz von etwa 10% Kochsalz im „Segerosen“ niedergeschmolzen (Fig. 8 u. 9). Das Kochsalz soll die Entfernung eines geringen Eisenoxydgehalts der Glasurmaterialien dadurch bewirken, daß durch Umsetzung bei Rotglut flüchtiges Eisenchlorid gebildet wird. Die dabei gleichzeitig in das Glas übergehenden geringen Mengen *Na*<sub>2</sub>*O* können unberücksichtigt bleiben. Der Rest des

Chlornatriums verdampft unzersetzt beim Einstritten oder wird durch Auswaschen der fein zermahlenen Fritte entfernt.

Zum Glasieren der Probesteinchen kann die Fritte als Glasurbrei aufgetragen werden, und zwar nicht zu dünn, damit die erforderliche Deckung erreicht wird und der mißfarbige Scherben nicht

durchscheint. Zum Glasieren im großen wird man den Glasurversatz vorteilhaft so berechnen, daß etwa 10 % desselben in Form

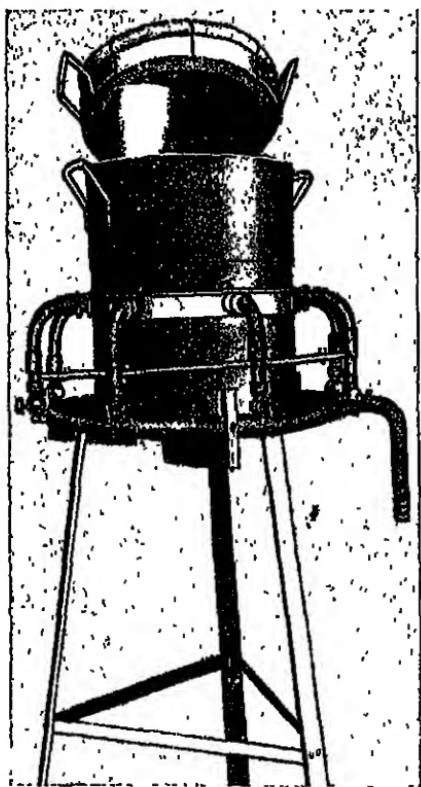


Fig. 8. Seger-Hainoecke-Ofen mit Gas-zuführungsrohr.

Der Deckel ist etwas angehoben und läßt den auf dem Ofenrand stehenden Schmelz- oder Frittentiegel sehen.

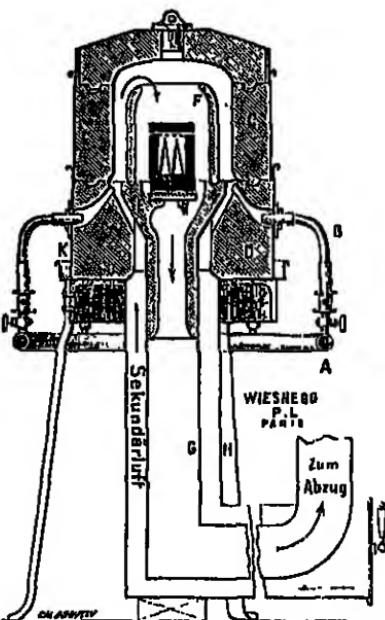


Fig. 9. Querschnitt des Seger-Ofens (Fig. 8).

In den in der Mitte sichtbaren zylindrischen Teil wird statt den die Segerkegel enthaltenden Tiegeln der bei Fig. 8 erwähnte Frittentiegel eingesetzt, welcher die rohen Glasurbestandteile enthält.

eines fetten Tones (z. B. Meißner) zurück behalten werden können, um sie erst mit der Fritte zusammen auf der Mühle wieder zuzusetzen. Man erreicht dadurch, daß die schwere Fritte durch die Tonteilchen länger in Suspension gehalten wird, sich also nicht so leicht zu Boden setzen kann. Das Glasieren macht dann weiter keine Schwierigkeiten, und die rohe Glasurschicht liegt viel fester auf dem Scherben, als wenn reine Fritte verwendet wird. Die roh glasierten Stücke lassen sich infolgedessen leichter transportieren und, was noch mehr in Frage kommt, besser bemalen.

Ihre außerordentlich große Dekorationsfähigkeit verdankt die Fayence in erster Linie dem zarten Weiß ihrer Zinnglasur. Während unter dem Begriff „Majolika“ meist Steingutwaren verstanden werden, deren lebhafte Farben durch neben- und übereinander aufgebrachte, gefärbte und mitunter durch wenig Zinnoxyd geträbte Glasuren hervorgerufen werden, geschieht die Verzierung des weißen Schmelzglasurüberzuges in der Regel durch Bemalung mit Fayencefarben, deren Palette zwar nicht sehr umfangreich ist, aber eine viel vornehmer und gediegener wirkende Dekoration zuläßt. Mitunter finden allerdings auch hierzu billige Aufglasurfarben Anwendung, die jedoch auf dem Schmelz oft kalt wirken und von den der Glasur angepaßten Schmelzfarbkörpern weit übertroffen werden.

Die Schmelzfarbkörper sind durch Oxyde mehr oder weniger intensiv gefärbte Schmelzglasur, wie sie als Grundglasur zum Überziehen des Fayencescherbens verwendet wurde. Sie sollen ordnungsgemäß zu jeder Glasur passend hergestellt werden. Zu dem Zweck werden beispielsweise je 10 g der oben als brauchbar ermittelten gefritteten Grundglasur mit:

- a) 5 bis 10% Kobaltoxyd (für Blau),
- b) etwa 5% Chromoxyd (für Grün),
- c) etwa 5% Kupferoxyd (für Blaugrün),
- d) 10 bis 20% Uranoxyd (für Goldgelb),
- e) 15 bis 20% Eisenoxyd (für Dunkelbraun),
- f) etwa 10% Nickelkarbonat (für Grau),
- g) 15 bis 20% Pinkfarbe (für Dunkelrot).
- h) etwa 5% Eisenoxyd (für Bläßgelb),
- i) 5 bis 10% Manganoxyd (für Braunviolett)

naß verrieben und nach dem Trocknen in einem kleinen Schmelztiegel bei SK. 610 niedergeschmolzen. Um die Schmelze leichter aus dem Tiegel entfernen zu können, wird dieser vorher mit einem dünnen Brei aus 50 Teilen Kaolin und 50 Teilen fein gemahlenem Sand ausgestrichen und so ein Festhaften der Schmelze an der Tiegelwand vermieden. Die fein zerriebenen farbigen Fritten sind nach Zusatz von etwa 10% fettem Ton malfertig und werden auf die rohe Glasur aufgetragen, so daß das Aufschmelzen der Glasur gleichzeitig mit dem Einbrennen der Farben erfolgen kann.

Ausgehend von denselben farbigen Fritten, kommt man zu den charakteristisch weichen, nur stichig gefärbten Schmelzwarenglasuren. Die Herstellung der kräftig gefärbten Fritten ist erforderlich, um eine vollkommen gleichmäßige Verteilung und Lösung der Farboxyde in der zähflüssigen Glasur zu bewirken. Durch-

schnittlich genügen etwa 5 % der Farbsritte als Zusatz zur weißen Grundglasur, um die speziell für Ofenkacheln charakteristischen Färbungen hervorzurufen — wie z. B. Elfenbein, Stichigkeit nach Grün, Blau, Rosa, Grau usw. Es ist ohne weiteres klar, daß durch Mischung der Farbsritten untereinander die Palette noch sehr vervollständigt werden kann, indem z. B. eine Mischung der Kobaltsritte mit Eisen- und Mangansritte im richtigen Verhältnis ein reines tiefes Schwarz ergibt usw.

Als Eigentümlichkeit der Schmelzglasurdarstellung mag noch erwähnt werden, daß als Versatzmaterial sehr gern tonige Sande Verwendung finden, deren Gehalt an Tonsubstanz und Feldspat die oft kostspielige Beschaffung dieser Materialien in reiner Form zum Teil oder ganz entbehrlich macht, wenn die Berechnung des Versatzes in entsprechender Weise geschieht. Nachdem die Zusammensetzung des Sandes durch die „rationelle Analyse“ (siehe diese) ermittelt wurde, hat man nur nötig, die in dem „normal“ berechneten Versatz angegebenen Mengen für Tonsubstanz (Kaolin) bzw. Feldspat oder Sand (Quarz) auf dieses Material umzurechnen, wobei natürlich zu berücksichtigen ist, daß mit einer bestimmten Menge Tonsubstanz gleichzeitig Feldspat und Sand oder umgekehrt eingeführt wird, und daß diese Mengen von den entsprechenden Positionen des Normalversatzes in Abzug gebracht werden müssen.

Ein toniger Sand von Fürstenwalde z. B. enthält nach der rationellen Analyse, die übrigens aus der chemischen Analyse errechnet werden kann:

74,00	Gewichtsteile	Quarz,
10,70	"	Feldspat,
15,30	"	Tonsubstanz,

Zusammen 100,00 Gewichtsteile.

Danach berechnet sich der Versatz II der oben für die Grundglasur angegebene Formel, wie folgt:

Versatz I:		Versatz II:	
Feldspat . .	27,8 Gwt.	9,8 Gwt.	Feldspat
Sand (v. H.)	150,0	25,2	"
Kaolin (v. Z.)	25,8	→ 168,6	Feldspat, Rest ←
usw.		" Fürstenwald. Sand mit	124,76 Quarz,
			25,80 Tonsubstz.

Zusammen 203,6 Gwt. 203,6 Gwt.

### Weisse Irdeware oder Steingut.

Soweit der Scherben der feineren Irdeware nicht rein weiß ist, also keinen Steingutcharakter hat, wird er aus gewöhnlichen

Ziegeltonen hergestellt und seine günstigste Zusammensetzung nach den für größere Irdeware angegebenen Grundsätzen ermittelt. Dabei ist lediglich eine Verfeinerung durch Verdichtung der Masse und Erzielung reiner Brennsfarben anzustreben. Die Verdichtung geschieht durch Schlammten des Rohtones zur Beseitigung der groben Bestandteile, oder, falls diese keine schädlichen Stoffe enthalten, durch Feinmalen. Die für feinere Irdewaren verwendeten Glasuren sind in der Regel widerstandsfähigere Frittenglasuren, wie sie auch für Steingut im Gebrauch sind. Sie dürfen auf dem verfeinerten Scherben nicht rissig werden und sollen weiter unten besprochen werden.

Die Zusammensetzung der weißen Irdewaren- oder Steingutscherben wird im Gegensatz zu den bisher behandelten Massen nach bestimmten, durch „die rationelle Zusammensetzung“ ausgedrückten Typen vorgenommen. Zu ihrer Ermittlung ist in jedem Falle die Kenntnis des Verhältnisses von Tonsubstanz, Quarz und Feldspat in den verwendeten weißbrennenden Tonen erforderlich. Erst in zweiter Linie ist das physikalische Verhalten dieser Tone, wie Plastizität, Schwindung usw., zu berücksichtigen, welches für die Verarbeitung der fertigen Masse von Bedeutung ist.

Über das erwähnte Verhältnis zwischen Tonsubstanz, Quarz und Feldspat der Tone und Massen gibt die sogen.

#### **rationelle Analyse**

Aufschluß. Die Ausführung derselben ist so verschiedenartig, daß hier unmöglich alle von den einzelnen Forschern bevorzugten Methoden berücksichtigt werden können. Vielmehr mag nur der bisher gebräuchlichste Analysengang hier Erwähnung finden.

Die rationelle Analyse besteht aus indirekten und direkten Gewichtsbestimmungen und beruht auf der Entfernung der Tonsubstanz oder Kaolinsäure aus dem zu untersuchenden Material, wobei sich deren Menge aus der Gewichtsdifferenz des Restes und der angewandten Substanz ergibt. In dem verbleibenden Rest muß die gewichtsanalytische Bestimmung des Alkalis vorgenommen werden, welches auf Feldspat berechnet und somit der an Hundert fehlende Rest als Quarz gekennzeichnet wird.

**Analysengang:** Zur Entfernung der Feuchtigkeit werden etwa 12 g Substanz in ganz kleinen Portionen in der Achatschale verrieben und dann bei etwa 120° C getrocknet. Nach dem Abkühlen im Exsikkator werden zweimal je 5 g auf der Handwaage abgewogen, mit wenig Wasser angefeuchtet und in einer Porzellankasserole mit

je 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure unter Umrühren zum Kochen erhitzt. Bei aufgelegtem Uhrglas wird dann genau eine Stunde lang in schwachem Kochen erhalten, so daß die Schwefelsäuredämpfe sich zum größten Teil kondensieren und wieder zurflocken können. Die zweite Analyse dient nur der Kontrolle. Nach dem Abkühlen wird auf etwa  $\frac{8}{4}$  Liter mit gewöhnlichem Wasser verdünnt, worauf man absitzen läßt. Sobald die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist, wird dekantiert und damit die Hauptmenge der aus Tonsubstanz gebildeten schwefelsauren Tonerde entfernt.

Durch abwechselndes Kochen des Bodensatzes mit je 50 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 prozentiger Natronlauge (dreimal mit  $HCl$ , zweimal mit  $NaOH$  je 15 Minuten) wird die aus der Tonsubstanz abgeschiedene Kieselsäure hydratisiert und herausgelöst, indem die Lösungen jedesmal mit Wasser auf  $\frac{8}{4}$  Liter verdünnt und nach dem Absetzen dekantiert werden. Der Bodensatz der letzten  $HCl$ -Kochung wird nach dem Dekantieren auf einem quantitativen Filter gesammelt, chlorfrei ausgewaschen, getrocknet, gebrüht und gewogen. Die Differenz zwischen dem gefundenen Gewicht und 5,00 g wird in Prozente umgerechnet und entspricht der Menge der „Tonsubstanz“ ( $2 SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2 H_2O$ ).

Der Rückstand selbst wird im Platintiegel mit wenig Wasser überschichtet und mit 40 prozentiger Flußsäure eingedampft, bis sich der Rückstand klar in Wasser löst, was man mit wenigen Kubikzentimetern Wasser, die natürlich wieder verdampft werden müssen, feststellt. Mit der Flußsäure wird gleichzeitig der gesamte Quarz und die Feldspatkieselsäure entfernt, so daß der Rückstand nunmehr die Fluoride der Tonerde und des Alkalies aus Feldspat enthält. Durch Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure werden diese in die Sulfate übergeführt, welche durch kochendes Wasser unter Zusatz geringer Mengen Salzsäure gelöst werden. Aus dieser Lösung wird durch Ammoniak die Tonerde gefällt, ausgewaschen, gebrüht und gewogen. Durch Rechnung findet man die ihr entsprechende Menge Feldspat und kontrolliert das Resultat durch die Alkali-bestimmung, indem man das Filtrat der Tonerde eindampft. Nach dem Verdampfen der Ammoniaksalze filtriert man durch ein ganz kleines Filterchen direkt in den Platintiegel, wäscht mit wenig destilliertem Wasser nach und verdampft zur Trockne. Das Alkali-chlorid wird zweckmäßig vor dem Glühen durch Abrauchen mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure in das feuerbeständigere Sulfat übergeführt und als solches gebrüht und gewogen. Durch Umrechnung ergibt sich die für die Analyse maßgebende Menge

Feldspat (berechnet auf  $6SiO_2$   $Al_2O_3$   $K_2O$ ), welche bei richtiger Ausführung mit der aus der Tonerde berechneten Menge übereinstimmen soll. Letztere allein ist jedoch nie ausschlaggebend, weil bei ungünstigem Aufschluß sich zur Tonsubstanz gehörige Tonerde in dem Flußsäurerückstand finden wird.

Wie bereits erwähnt, ergibt sich aus der Differenz zwischen der Summe von Tonsubstanz und Feldspat einerseits und der angewandten Substanz andererseits die Menge des Quarzes.

Beim Steingut oder der weißen Irdeware unterscheidet man, entsprechend der Zusammensetzung der Masse, zwei wesentlich verschiedene Arten dieses weißen, feinen Produktes, nämlich das nur aus Tonsubstanz, Quarz und Feldspat bestehende Hart- oder Feldspatsteingut und das weniger edle Kalksteingut, in welchem der Feldspat zum Teil oder ganz durch Kalk in entsprechendem Verhältnis ersetzt ist. Feldspat sowohl, als Kalk dienen dabei als Verdichtungsmittel für den Scherben, unterscheiden sich in ihrer Wirkung aber wesentlich dadurch, daß der Feldspat erst bei viel höherer Temperatur verdichtende Eigenschaften zeigt, als der Kalk. Infolgedessen sind dann auch die Temperaturen des Rohbrandes für beide Steingutgattungen um mehrere Hundert Grad abweichend voneinander. Während der Garpunkt des reinen Kalksteinguts nicht erheblich höher liegt als der der ordinären Irdeware, also etwa bei Silber- bis Goldschmelzhitze, wird das reine Feldspatsteingut erst bei etwa SK. 7 bis 9 (etwa 1200°) gar und dicht genug, um die zum Gebrauch erforderliche Widerstandsfähigkeit zu besitzen und die Glasur dauernd risselfrei zu tragen. Zwischen beiden Temperaturen liegen die Garpunkte für gemischtes, d. h. Feldspat und Kalk enthaltendes Steingut. Der gar gebrannte Scherben soll von Messerstahl nicht mehr geritzt werden, der letztere soll vielmehr dann schreiben.

Pukall gibt als normale Zusammensetzung für Steingut vom Garpunkt SK. 4 bis 9 an:

Zusammensetzung	Kalksteingut	Feldspatsteingut
Tonsubstanz . . . . .	50	50
Quarz . . . . .	30	45
Feldspat . . . . .	—	5
(bezw. Kreide) . . . . .	20	—
Zusammen	100	100

Für die Masseberechnung kommen weißbrennende Tone von hinreichendem Plastizitätsgrad, unter Umständen Kaolin, außerdem

teilweise zersetzer oder unzersetzter Feldspat, sowie reiner Quarzsand und Kreide in Betracht. Dabei können für das weniger edle Kalksteingut auch nicht gerade erstklassige Tone berücksichtigt werden, vorausgesetzt, daß sie keine färbenden oder irgendwie schädlichen Bestandteile enthalten. Beispielsweise soll ein Masseversatz für Kalksteingut von der rationellen Zusammensetzung:

48 Gewichtsteile Tonsubstanz,

30 " Quarz,

22 " Kreide

Zusammen 100 Gewichtsteile

unter ausgiebiger Verwendung von Ziesarer Ton und Kamenzer Ton berechnet werden.

Die rationelle Analyse dieser Tone ergab:

	Tonsubstanz	Feldspat	Quarz
Ziesarer Ton . . . . .	85,9	0,8	13,3
Kamenzer Ton (sett) . . . . .	89,5	0,5	10,0

Unter der Voraussetzung, daß die Tonsubstanz je etwa zur Hälfte aus dem plastischen Kamenzer und dem etwas mageren Ziesarer Ton entnommen werde, würden also 24 Gewichtsteile derselben nach den Ansätzen

$85,9:100=24:x$ ;  $x=27,9$  Gewichtsteile Ziesarer Ton,  
und  $89,5:100=24:x$ ;  $x=26,8$  " Kamenzer Ton  
entsprechen. Diese würden enthalten:

$$27,9 \times \frac{13,3}{100} = 3,71 \text{ Gewichtsteile Quarz}$$

$$\text{und } 26,8 \times \frac{10,0}{100} = 2,68 \text{ " "}$$

außerdem Spuren von Feldspat, welche unberücksichtigt bleiben dürfen.

Wird die Summe der in den beiden Tonen enthaltenen Quarzmengen von der Gesamtmenge des Quarzes in Abzug gebracht, so bleiben  $20 - (3,71 + 2,68) = 13,61$  Gewichtsteile Quarz in Form von reinem Quarzsand zuzusetzen, so daß der Masseversatz lautet:

27,9 Gewichtsteile Ziesarer Ton,

26,8 " Kamenzer Ton (sett),

13,61 " Quarzsand (von Hohenbocka),

22,00 " Kreide,

Zusammen 100,31 Gewichtsteile.

(Die überschließenden 0,31 Gewichtsteile sind auf Rechnung des in den Tonen enthaltenen Feldspates zu setzen und, genau genommen, von der Kreidemenge in Abzug zu bringen.) Beim Abmessen bezw. Abwägen der Tonmengen ist jedoch in jedem Fall zu berücksichtigen, daß das Ergebnis der rationellen Analyse sich immer auf getrockneten Ton bezieht, während der zu verarbeitende Ton häufig lagerfeucht ist. Alsdann ist natürlich diese Feuchtigkeitsmenge durch Abwägen einer größeren Durchschnittsprobe (etwa 1 kg) vor und nach dem Trocknen auf 120° C zu bestimmen und das Ergebnis der vorliegenden Analyse danach umzurechnen, bevor die zum Versatz erforderlichen Mengen abgewogen werden können.

Zum Ausprobieren der Masse wird etwa das Dreifache des Versatzes abgewogen, mit Wasser angemacht und der dicke Brei so fein zerrieben, daß alles ohne Rückstand ein Sieb von 5000 bis 6000 Maschen auf 1 qcm passiert. Der Brei soll nur so viel Wasser enthalten, daß er sich eben gießen läßt und in der Gipsform schnell ansteift. Zur Verflüssigung von dicker Gießmasse kann mitunter vorteilhaft ein geringer Sodazusatz (0,2 bis 0,5% der Trockensubstanz) dienen. Dieser bewirkt eine feinere Verteilung der Partikelchen mancher Tone und ermöglicht eine mitunter sehr weitgehende Einschränkung der Annahewassermengen, so daß aus derselben Gipsform erheblich mehr Abgüsse hergestellt werden können, als in derselben Zeit mit einer Gießmasse, welche keinen Sodazusatz erhielt. Das Verfahren ist jedoch nur auf Tone anwendbar, welche keine wasserlöslichen Salze enthalten. Nachdem man die Masse in die Gipsform gefüllt und darin einige Zeit stehen gelassen hat, überzeugt man sich durch Anschneiden des oberen Randes von der angesetzten Scheibenstärke und gießt, sobald diese etwa 3 bis 4 mm (je nach der Größe des Stückes) erreicht hat, die Form wieder aus. Nach weiterem Antrocknen löst sich das Gießstück teilweise von der Form ab, so daß diese nach allseitigem, schwachem Beklopfen mit der Hand vorsichtig auseinandergenommen werden kann. Das Gießstück wird dann mit einem weichen, feuchten Schwamm „verputzt“, d. h. oberflächlich geglättet, eventuell nachdem die Gießnähte mit dem Messer glatt verschnitten sind, und lufttrocken gemacht.

Der Rest der Gießmasse wird auf einer trocknen Gipsplatte so weit entwässert, daß eine formbare Masse entsteht, und aus dieser dann mit Hilfe der Gipsform Probeziegel geformt, wie das bei der Untersuchung der Tone beschrieben wurde.

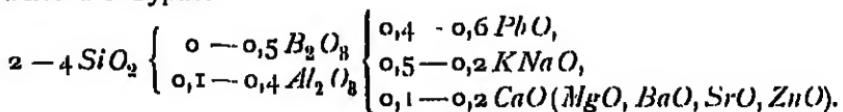
Die vollkommen ausgetrockneten Probestücke werden sodann in der Versuchsmuskel gar gebrannt, wofür in der Regel eine Tem-

peratur von etwa  $1000^{\circ}\text{C}$  genügen wird. Falls der Scherben nicht so hart wird, daß der Stahl darauf schreibt, so kann entweder der Kalkgehalt noch erhöht werden, oder aber das Feuer muß noch bis etwa SK. 5 verstärkt werden. Zur Herstellung des Feldspat- oder Hartsteingutes kommen in der Regel nur Kaoline und zur Erreichung einer gewissen Plastizität geringe Mengen seiner, weiß brennender Tone neben Feldspat und Quarzsand zur Verwendung. Ihre Verarbeitung geschieht genau wie beim Kalksteingut, nur ist die Garbrenntemperatur, wie bereits erwähnt, höher und liegt etwa bei SK. 7 bis 9.

### Steingutglasuren.

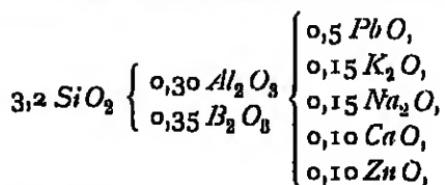
#### a) Bleihaltige.

Die Steingutglasuren sind wie die Fayenceglasuren sogen. Frittenglasuren, unterscheiden sich aber von diesen außer durch den fehlenden Zinnoxydgehalt dadurch, daß ihr Bleioxydgehalt meist geringer ist und in erhöhtem Maße durch Alkali und Erdalkali ersetzt wird. Die dadurch bewirkte Beeinflussung der Schmelzbarkeit wird durch einen charakteristischen Gehalt an Borsäure ausgeglichen, welche ein überaus kräftiges Flußmittel vorstellt und gleichzeitig den dem Bleisilikat eigentümlichen gelblichen Schein der Glasuren vollständig aufhebt, so daß diese durchaus wasserhell zusammenschmelzen. Ihre Schmelztemperatur soll in der Regel Silberschmelzhitze nicht wesentlich übersteigen. Ihrer Zusammensetzung entspricht normalerweise der Typus:



Zur Berechnung des Glasurversatzes wird das  $\text{PbO}$  in der Regel aus Mennige (weil reiner als Glätte),  $\text{Na}_2\text{O}$  aus Borax und Soda,  $\text{K}_2\text{O}$  aus Feldspat und Salpeter, die alkalischen Erden meist in Form ihrer Karbonate, der Rest der Borsäure als  $\text{H}_3\text{BO}_3$ , der Rest der Tonerde aus Kaolin entnommen.

Z. B. berechnet sich der Versatz einer Glasur von der Formel:



normalerweise, wie folgt:

$0,5 \times \frac{685 (Pb_3O_4)}{3}$	= 11,4	Gewichtsteile Mennige,
$0,15 \times 556 (6SiO_2Al_2O_3K_2O)$	= 83,4	Feldspat,
$0,15 \times 382 (Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O)$	= 57,3	Borax (krist.),
$0,10 \times 100 (CaCO_3)$	= 10,0	Marmor,
$0,10 \times 81 (ZnO)$	= 8,1	Zinkoxyd.

Mit dem Feldspat sind gleichzeitig  $0,15$  Mol  $Al_2O_3$  und  $6 \times 0,15 = 0,9$  Mol  $SiO_2$  eingeführt, so daß also noch  $0,3 - 0,15 = 0,15$  Mol  $Al_2O_3$  als Kaolin zu berechnen sind, mithin

$$0,15 \times 258 (2SiO_2Al_2O_3 \cdot 2H_2O) = 38,7 \text{ Gwt. Kaolin (von Zettlitz).}$$

Mit dem Borax wurden außer  $Na_2O$  auch  $2 \times 0,15 = 0,3$  Mol  $B_2O_3$  eingeführt, so daß der Rest von  $0,35 - 0,30 = 0,05$  Mol aus  $H_3BO_3$  zu berechnen sind:

$$0,05 \times (2 \times 62) (H_3BO_3) = 6,2 \text{ Gewichtsteile Borsäure (krist.).}$$

Mit dem Kaolin wurden neben  $0,15$  Mol  $Al_2O_3$  weitere  $2 \times 0,15 = 0,3$  Mol  $SiO_2$  eingeführt, welche mit der aus dem Feldspat stammenden Menge (siehe oben)  $0,9 + 0,3 = 1,2$  Mol  $SiO_2$  ergeben, so daß nunmehr noch ein Rest von  $3,2 - 1,2 = 2,0$  Mol  $SiO_2$  als Quarzsand einzuführen bleibt:

$$2,0 \times 60 (SiO_2) = 120,0 \text{ Gewichtsteile Sand (von Hohenbocka).}$$

• Bevor der Versatz zusammengeschmolzen wird, müssen 10 bis 20% der Gesamtmenge reserviert werden in Form solcher Materialien, welche imstande sind, die zerpulverte Fritte längere Zeit in wässriger Suspension zu halten und außerdem die Eigenschaft besitzen, sich beim Aufschmelzen der Glasur leicht in der Fritte zu lösen. Hierzu eignen sich in erster Linie Feldspat und Kaolin. Auch können indessen geringe Mengen der anderen Bestandteile zurückbehalten werden, wie Sand, Mennige usw. Während jedoch letztere wegen ihrer Giftigkeit besser mit eingeschmolzen wird, geschieht das bei den alkalischen Erden hauptsächlich aus dem Grunde, weil sie sich schwerer in dem Glasfluß auflösen. Der dann verbleibende Rest des Gesamtversatzes, der sogen. Frittenversatz wird fein zerrieben, gut gemischt und im Segerosen niedergeschmolzen, bis sich der zähflüssige Tiegelinhalt in kaltes Wasser ausgießen läßt. Hierdurch wird eine feinkörnige Granulierung der sonst zu einem massiven Glaskuchen erstarrenden Schmelze erreicht und das Zerkleinern erleichtert. Der „Fritte“ werden dann die anfangs reservierten, natürlich wasserunlöslichen Bestandteile im berechneten Verhältnis zugemischt und das Ganze, der „Mühlenversatz“ in der „Glasurmühle“ fein-

gemahlen. Kleinere Mengen können, wie immer, auf der Glaspalette mit dem „Reiber“ naß zerrieben werden.

Jedenfalls müssen aber die Mengenverhältnisse von Fritte und den reservierten Bestandteilen zum Mühlversatz genau berechnet werden. Z. B. würde die Berechnung aus obigem Hauptversatz lauten:

Hauptversatz:			Reserve:	Frittenversatz:
114	Gewichtsteile	Mennige . . .	—	114,0
83,4	"	Feldspat . . .	40,0	43,4
57,3	"	Borax . . .	—	57,3
10,0	"	Marmor . . .	—	10,0
8,1	"	Zinkoxyd . . .	—	8,1
38,7	"	Kaolin (v. Z.) .	20,0	18,7
6,2	"	Borsäure . . .	—	6,2
120,0	"	Sand (v. H.) . .	10,0	110,0
Zus.	437,7	Gewichtsteile	70,0	367,7

Zur Berechnung des Mühlversatzes muß zunächst die theoretische, aus dem Frittenversatz entstehende Menge Fritte bekannt sein. Diese ergibt sich aus dem Frittenversatz, wenn die im Feuer flüchtigen Bestandteile seiner Materialien in molekularem Verhältnis von den bezüglichen Positionen in Abzug gebracht werden, leichter und einfacher aber, wenn man von der gedachten Fritte des Gesamtversatzes ausgeht, welche gleich dem gesamten Molekulargewicht der Segersformel ist. Bringt man hiervon die theoretische Fritte in Abzug, welche sich aus den wenigen Reservebestandteilen berechnet, so muß der Rest gleich der Fritte des Frittenversatzes sein.

Das Gesamt molekulargewicht der Formel ist:

$$\begin{aligned}
 3,2 \times 60 &= 192 \\
 0,3 \times 102 &= 30,6 \\
 0,35 \times 70 &= 24,5 \\
 0,5 \times 223 &= 111,5 \\
 0,15 \times 94 &= 14,1 \\
 0,15 \times 62 &= 9,3 \\
 0,10 \times 56 &= 5,6 \\
 0,10 \times 81 &= 8,1
 \end{aligned} \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ = 3,2 SiO_3 \\ 0,30 Al_2O_3 \\ 0,35 B_2O_3 \end{array} \right\} \begin{array}{l} 0,5 PbO, \\ 0,15 K_2O, \\ 0,15 Na_2O, \\ 0,10 CaO, \\ 0,10 ZnO, \end{array}$$

Zusammen 395,7

Von den Reservebestandteilen verändert nur der Kaolin sein Molekulargewicht, indem er im Feuer 2 Mol Konstitutionswasser abgibt, so daß aus 20 Gewichtsteilen  $20 - \frac{20 \cdot (2 \times 18)}{258}$  oder  $20 \times \frac{258 - (2 \times 18)}{258}$

= 17,2 Gewichtsteile werden. Das Gewicht der aus den Reservebestandteilen entstehenden Fritte würde also im ganzen  $40 + 17,2 + 10 = 67,2$  Gewichtsteile betragen. Somit ergibt sich das aus dem Frittenversatz zu erwartende Frittengewicht, als Gesamt molekular gewicht derselben indirekt zu  $395,7 - 67,2 = 328,5$  Gewichtsteilen. Rückschließend würde sich also das Gewichtsverhältnis des Mühlenversatzes so gestalten, daß auf je 328,5 Gewichtsteile der erschmolzenen Fritte je 40 Gewichtsteile Feldspat, 20,0 Gewichtsteile Kaolin und 10,0 Gewichtsteile Sand kommen.

Diese Berechnung ist durchaus notwendig, wenn man berücksichtigt, daß die aus dem Fritteprozeß hervorgehende Menge Fritte in keinem Fall „quantitativ“ gewonnen werden kann, da ein nicht unbeträchtlicher Teil derselben so innig mit der Schmelztiegelwand verschmilzt, daß er auf keine Weise in dem Zustande der beabsichtigten Zusammensetzung gewonnen werden kann, auch wenn der Tiegel vorher mit einer isolierenden Schicht aus Kaolin und Sand überzogen war, welche ein leichteres Ablösen des Glases von der Wandung ermöglicht.

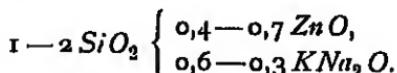
Die in dünner Schicht auf den gebrannten Scherben aufgetragenen Glasuren werden normalerweise in der Versuchsmuffel bei SK. 010 aufgeschmolzen, können aber durch Verminderung des Flußmittelgehaltes, in erster Linie auch der Borsäuremengen, oder durch Erhöhung des Tonerde- und Kieselsäuregehalts auch für höhere Brenntemperaturen geeignet gemacht werden.

Durch Zumischen der bekannten Metalloxyde in wechselnden Mengen (z bis 20%) kann den farblosen Glasuren fast jede beliebige Färbung erteilt werden, zumal wenn auch mehrere Oxyde gleichzeitig zugesetzt oder Mischungen der einfachen farbigen Glasuren in ausgiebiger Menge vorgenommen werden.

Viele Steingutglasuren ergeben mit 10 bis 20% eines als „Pinkrot“ bezeichneten Farbkörpers, der später beschrieben werden soll, tief karminrote Färbungen!), doch ist eine rein rote Farbe sowohl von der Zusammensetzung des Farbkörpers, als derjenigen der Glasur in hohem Maße abhängig.

Oft führt ein Zusatz von 20 bis 40% Zinkoxyd zu reichlicher Kristallbildung, welche zumal in farbigen Glasuren außerordentlich reizvoll wirken kann. Zum Gelingen einer schönen Kristallisation, d. h. zur Bildung größerer Kristallindividuen ist indessen meist eine sehr langsame Abkühlung der Glasuren erforderlich, wie

sie nur in größeren Brennapparaten ermöglicht wird. Besonders reizvoll gestaltet sich in der Regel die Kristallbildung, wenn sie von bestimmten Zentren aus durch „Impfen“ mit reinen Zinkfritten fortgeführt wird, von denen kleine Splitterchen auf die noch nasse, nur etwa 25% Zinkoxyd enthaltende, Fondglasur aufgesetzt werden. Die Zinkfritten (meist farbig) werden besonders hergestellt, entsprechend dem Typus:



### b) Bleifreie Steingutglasuren.

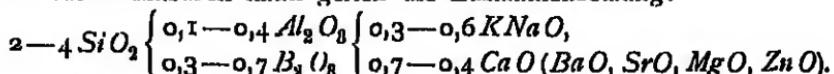
Die Einführung des sogen. „Bleigesetzes“, welches besagt, daß Gebrauchsgeschirr beim Kochen mit vierprozentiger Essigsäure an diese kein Blei abgeben darf, würde für die gesamte Topfwarenindustrie den Untergang bedeutet haben, wenn nicht stillschweigend zwischen den Untersuchungsanstalten und den Fabrikanten ein Kompromiß bestände, nach welchem geringe Mengen einer Bleiabgabe zulässig sind. Vom rein chemischen Standpunkt aus müssen selbstverständlich Bleisilikate durch die Einwirkung von Säure, wenn auch in sehr geringem Maße, zersetzt werden.

Jedenfalls ist man seitdem eifrig bemüht gewesen, das Bleioxyd von der Glasurbereitung auszuschalten. Ganz entbehren wird man es jedoch voraussichtlich nie können. Die Hauptschwierigkeit besteht eben darin, billige Rohglasuren für niedrige Brenntemperaturen ohne Anwendung von Bleioxyd herzustellen. Dem letzteren gleichwertig in bezug auf Schmelzwirkung ist nur die Borsäure, welche aber in Rohglasuren für Brenntemperaturen von SK. 010 kaum Anwendung finden kann, weil sie in ihren wasserunlöslichen Verbindungen gleichzeitig Stoffe enthält, welche ihre eigene Schmelzwirkung herabmindern oder ganz aufheben (wie Borazit, Boronatrokalzit usw.<sup>1)</sup>). Man ist deshalb für diese Brenntemperaturen bis jetzt auf Frittenglasuren angewiesen, deren Verwendung allerdings nicht ohne weiteres als Ersatz für bleiische Rohglasuren gelten kann, da sie eine nicht unwesentliche Verteuerung der Fabrikation bedingt.

Die Herstellung bleifreier Frittenglasuren geschieht nach denselben Gesichtspunkten, welche für bleihaltige Fritten maßgebend sind mit der Berücksichtigung, daß der Mangel an Bleioxyd durch

1) Berge, Keramisches Zentralblatt 1911, Nr. 4 u. 5. Beitrag zur Bleifrage.

ein „Mehr“ von Borsäure ausgeglichen werden muß. Als Typus für diese Glasuren kann gelten die Zusammensetzung:



Bemerkenswert ist, daß alle bleifreien Gläser besser im reduzierenden Feuer schmelzen und aufgebrannt werden, da sie aus den Feuergasen sehr energisch schweflige Säure bzw. Schwefelsäure-anhydrid absorbieren unter Bildung schwer zersetzlicher Sulfate.

Gefärbte, bleifreie Steingutglasuren sind insofern interessant, als die mit den verschiedenen Metalloxyden erzielten Färbungen mitunter erheblich abweichen von denjenigen, welche in Bleiglasuren hervorgerufen werden. Besonders charakteristisch ist das Lösungsvermögen bleifreier Steingutglasuren für Eisenoxyd, von welchem 40% und mehr aufgelöst werden können, ohne daß dadurch eine sehr intensive Färbung hervorgerufen würde.

Auch größere Mengen Zinkoxyd bewirken eine auffallende Änderung der durch färbende Oxyde hervorgerufenen Farbtönungen. Außerdem sind bleifreie Glasuren besonders geeignet zur Hervorbringung von Zinkkristallen.

### Steinzeug.

#### a) Massbereitung.

Je nach dem Feinheitsgrad der Massenmaterialien unterscheidet man zwischen Grobsteinzeug und Feinsteinzeug. Während für das erstere die Tone meist einer besonderen Aufbereitung entbehren können, wenn sie nur bei den für Steinzeug üblichen Brenntemperaturen einen dichten, wasserundurchlässigen Scherben ergeben, ohne zu schmelzen, müssen die zur Herstellung von Feinsteinzeug verwendeten Tone sorgfältig geschrümmt bzw. feingemahlen werden, um schädliche Bestandteile, welche zur Fleckenbildung oder zu lokalen Schmelzungerscheinungen Veranlassung geben können, entweder ganz zu entfernen oder so fein zu zerteilen, daß eine schädliche Beeinflussung des Scherbens vermieden wird. Die gebräuchlichsten Brenntemperaturen für Steinzeug entsprechen den Kegeln SK. 7 bis 12, liegen also etwa zwischen 1270 bis 1370°C. Für die rationelle Zusammensetzung desselben gilt folgender Typus:

Gehalt	Grobsteinzeug	Feinsteinzeug
Tonsubstanz . . . . .	60 Gewichtsteile	48 Gewichtsteile
Quarz . . . . .	32 "	40 "
Feldspat . . . . .	8 "	12 "
Zusammen	100 Gewichtsteile	100 Gewichtsteile

Der ziemlich bedeutende Quarzgehalt der Massen gestattet die meist recht fetten Steinzeugtöne unter Anwendung von Quarzsand entsprechend zu magern und die Schwindung so weit herabzudrücken, daß ein Verziehen der Gegenstände im Feuer vermieden wird.

Die Berechnung des Masseversatzes aus vorhandenen Materialien geschieht ebenso wie beim Steinzeug mit Hilfe der rationellen Analyse und ergibt meist nur einen geringen Feldspatzusatz, da die Steinzeugtöne in der Regel selbst noch beträchtliche Mengen unzersetzten Feldspat enthalten.

Ein Feinsteinzeug soll beispielsweise die folgende Zusammensetzung haben:

Tonsubstanz	46	Gewichtsteile,
Quarz	41	"
Feldspat	13	"
Zusammen		100 Gewichtsteile.

Als Rohmaterial sollen möglichst ausgiebig verwendet werden:

1. ein Ton von Lossen bei Brieg und 2. Bunzlauer Feinstein.

Die rationelle Analyse der Materialien ergab:

	Lossener Ton:	Bunzlauer Feinstein:
Tonsubstanz	63,5	81,5
Feldspat	6,0	0,3
Quarz	30,5	18,2
Zusammen	100,0	100,0

Von den 46 Gewichtsteilen Tonsubstanz mögen 30 aus Lossener und 16 aus Bunzlauer Ton entnommen werden. Entsprechend der rationellen Analyse würden dazu erforderlich sein:  $\frac{30 \times 100}{63,5} = 47,2$  Gewichtsteile Lossener Ton und  $\frac{16 \times 100}{81,5} = 19,6$  Gewichtsteile Bunzlauer Ton. Mit den 47,2 Gewichtsteilen Lossener Ton werden gleichzeitig eingeschürt:  $\frac{47,2 \times 6,0}{100} = 2,83$  Gewichtsteile Feldspat

und  $\frac{47,2 \times 30,5}{100} = 14,4$  Gewichtsteile Quarz. Ebenso mit 19,6 Gewichtsteilen Bunzlauer Ton gleichzeitig:  $\frac{19,6 \times 0,3}{100} = 0,06$  Gewichtsteile Feldspat und  $\frac{19,6 \times 18,2}{100} = 3,57$  Gewichtsteile Quarz. Der

dann noch fehlende Rest an Feldspat, also  $13 - (2,83 + 0,06) = 10,14$  Gewichtsteile wäre als reiner Feldspat, und der Rest an Quarz

also  $41 - (14,4 + 3,57) = 28,0$  Gewichtsteile, wäre in Form von gemahlenem Quarzsand einzuführen, so daß der Masseversatz lauten würde:

Lossener Ton . . . . .	47,2	Gewichtsteile,
Bunzlauer „ . . . . .	19,6	„
Feldspat . . . . .	10,11	„
Sand (von Hohenbocka) . . .	23,0	„
Zusammen	99,9	Gewichtsteile,

Zur Herstellung der erforderlichen Probekörper werden etwa 200 g dieses Versatzes zusammengewogen, mit wenig Wasser und etwa 0,5% Soda zu einem gießbaren Brei angemacht und so lange gemahlen, bis die Masse restlos durch ein Sieb von 5000 Maschen auf 1 qm hindurchgeht. Durch Eingießen der Masse in eine kleine Gipsform wird ein Hohlkörper hergestellt, indem man den Massebrei wieder ausgießt, sobald eine Scherbenstärke von etwa 3 mm angesaugt ist. Der Rest wird auf der Gipsplatte so weit entwässert, daß aus der Masse Probeziegel geformt werden können. Die verputzten und gut getrockneten Probekörper werden dann bei SK. 010 etwa verglüht, je zur Hälfte mit Glasur (siehe unten) überzogen und bei SK. 7 bis 9 „gut“ gebrannt. Der Scherben soll dann vollkommen dicht, von silbergrauer Farbe und nicht deformiert sein. Die Schwindung soll im Mittel 10% betragen. Etwaige Porosität muß durch erhöhten Feldspatzusatz behoben werden. Deformierungen sind meist die Folge von Schmelzungerscheinungen, welche durch zu hohen Flußmittelgehalt (Feldspat) bedingt werden oder auf eine Verunreinigung der Tone durch Erdalkaliverbindungen schließen lassen.

Die Herstellung von Probestücken für Grobsteinzeug wird in derselben Weise vorgenommen. Die Masse unterscheidet sich von derjenigen des Feinsteinzeugs außer in der rationellen Zusammensetzung durch den weniger hohen Feinheitsgrad, welcher die Anwendung von Rohtonen gestattet und gewöhnlich nur deren Aufbereitung durch Kollern und Homogenisieren im Tonsehneider voraussetzt. Im Laboratorium genügt es, den Massebrei durch ein Sieb von etwa 500 Maschen auf 1 qm zu treiben.

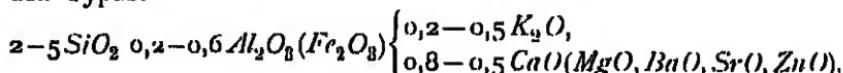
### Steinzeugglasuren.

Für das Grobsteinzeug findet man in der Industrie wegen ihrer Billigkeit vielfach nur die sogen. Salzglasur in Anwendung. Sie wird dadurch hervorgerufen, daß man in den Brennofen, sobald der

Scherben die nötige Dichte erlangt hat, Kochsalz einstreut. Die Reaktionsfähigkeit der Quarzkieselsäure ist bekanntlich bei höheren Temperaturen, wie heller Rotglut, erheblich gesteigert, so daß das Kochsalz unter Bildung von Natriumsilikat zersetzt wird, welches seinerseits wieder mit der Tonerde ein sehr widerstandsfähiges Natriumtonerdesilikat in Form eines harten Glasüberzuges auf dem Scherben bildet, wie er hauptsächlich für das „rheinische“ Steinzeug charakteristisch ist.

Daneben werden vielfach die sogen. Lehmglasuren verwendet. Es sind das natürlich vorkommende, flußmittelreiche Tone bzw. Lehme, welche im Steinzeugfeuer zum Schmelzen kommen und dann infolge eines erheblichen Gehaltes an Eisenoxydulsilikatverbindungen sich durch die nachfolgende Oxydationsperiode während der Abkühlung braun färben, wie das fast durchweg für die Grobsteinzeugfabrikate bekannt ist<sup>1)</sup>.

Für die Zusammensetzung von Steinzeugglasuren gibt Pukall den Typus:



Da es sich um Rohglasuren handelt, kommen für den Glasurversatz wieder ausschließlich wasserunlösliche Materialien in Betracht, wie sie bereits früher erwähnt wurden. Selbstverständlich kann auch hier die Einrechnung wohlfeiler Materialien, wie Tone und Sande, stattfinden, wenn sie ihrer chemischen oder rationellen Zusammensetzung nach bekannt sind. Das Aufrägen des feingemahlenen Glasurbreies soll nicht in zu dicker Schicht geschehen, damit Bläschenbildung vermieden wird, welche bei zu dicken Lagen leicht eintreten kann und die vollkommene Klarheit der Glasurschicht beeinträchtigt.

Zum Laboratoriumsversuche werden zweckmäßig Proben von mehreren Glasuren mit innerhalb der typischen Grenzen wechselnden Mengen ihrer Komponenten im Gewicht von etwa je 20 g zusammengemischt, nebeneinander auf demselben Probedörper aufgetragen und bei der beabsichtigten Temperatur (7 bis 9 SK.) ausgebrannt. Ergibt sich daraus keine durchaus brauchbare Glasur, so werden Mischungen der Proben untereinander und in wechselndem Verhältnis vorgenommen, um dadurch ein brauchbares Ergebnis zu erzielen. Von den brauchbaren wählt man dann die beste als Grundglasur zur Herstellung farbiger Steinzeugglasuren, welche sich durch

1) Berge, Bunzlauer Braun. Sprechsaal 1910, Nr. 1 u. 2.

Zumischen von färbenden Oxyden in Mengen von etwa 5 bis 10% ohne weiteres ergeben und durch Mischung untereinander in ihrer Farbwirkung vielfach variiert werden können. Von den farbigen Steinzeugglasuren mag vielleicht die als „Bunzlauer Braun“ bekannte besonders hervorzuheben sein. Sie wird erhalten durch Zusatz von etwa 5% Eisenoxyd neben 0,5% Rutil zu einer neben Kali, viel Kalk enthaltenden normalen Steinzeugglasur.

Weitere, hauptsächlich zu Dekorationszwecken für Feinsteinzeug angewandte Glasuren sollen weiter unten in dem Kapitel „Kunstglasuren“ besprochen werden.

### Porzellan.

Vom Feinsteinzeug unterscheidet sich das Porzellan außer durch seine rein weiße Farbe durch eine weitergehende Sinterung bzw. Verglasung des Scherbens, welche Transparenz hervorrufen muß. Letztere wird erreicht durch eine höhere Brenntemperatur oder durch besondere Zusammensetzung der Masse, während für die weiße Farbe des Scherbens lediglich die Auswahl der Tonmaterialien verantwortlich zu machen ist. Diese beschränkt sich mit wenigen Ausnahmen auf die eigentliche Porzellanerde, das sind die Kaoline oder reine Tonsubstanz.

Entsprechend dem höheren Sinterungsgrad, welcher erreicht werden muß, enthält die Porzellanmasse erhebliche Mengen Flußmittel in Form von Feldspat, während die Quarzkieselsäure gegenüber der Steinzeugmassenzusammensetzung zurücktritt. Sieht man von einigen, durch besonders kräftig wirkende Flußmittel gekennzeichneten Massen ab, wie sie z. B. die verschiedenen Frittenporzellan, das Knochenporzellan oder auch die sehr feldspatreiche Parianmasse und das Segerporzellan vorstellen, so hat man in der Hauptsache nur zwischen Weich- und Hartporzellanen zu unterscheiden, welche als reine Feldspatporzellan je nach der Brenntemperatur mehr oder weniger Feldspat enthalten. Pukall gibt die mittlere Zusammensetzung dieser Porzellanen, wie folgt, an:

Gehalt an:	Porzellan	
	Hartporzellan Für SK. 14 bis 20	Weichporzellan Für SK. 9 bis 12
Tonsubstanz . . . . .	55,0	48,0
Quarz . . . . .	22,5	24,0
Feldspat . . . . .	22,5	28,0

Die Berechnung des Masseversatzes geschieht mit Hilfe der rationellen Analyse aus Kaolin, Feldspat und Quarzsand. Dabei

finden hauptsächlich geschlämmtes Kaoline und reinster Feldspat Berücksichtigung. Jedoch können auch Rohkaoline, sowie teilweise zersetzte feldspathhaltige Gesteinsarten sehr wohl ausgedehnte Verwendung finden, wenn durch die chemische Analyse die Abwesenheit von schädlichen Bestandteilen, wie Eisenoxyd-, Kalk-, Magnesia- usw. Verbindungen in ihnen einwandfrei festgestellt wurde.

Beispielsweise berechnet sich der Versatz für eine Masse von der Zusammensetzung:

50 Gewichtsteile Tonsubstanz,

25 " Feldspat,

25 " Quarz,

aus geschlämmtem Zettitzer und Altenburger Rohkaolin, wie folgt. Die chemische Analyse des Rohkaolins ergab:

$SiO_2$	83,40 %
$Al_2O_3$	11,41 "
$Fe_2O_3$	0,75 "
$CaO$	0,13 "
$MgO$	0,06 "
Alkalien ( $K_2O$ )	0,59 "
Glühverlust	3,66 "
<hr/>	
Zusammen	100,00 %

entsprechend einer rationellen Zusammensetzung von 3,49 % Feldspat (aus  $K_2O$ ), 27,24 % Tonsubstanz (aus dem Rest der  $Al_2O_3$ ), 68,47 % Quarz (Rest der  $SiO_2$ ). (Die geringen Verunreinigungen an Eisenoxyd und Erdalkali können unberücksichtigt bleiben!). Ausgehend vom Quarz ergeben sich für 25 Gewichtsteile desselben 36,49 Gewichtsteile Rohkaolin; der dann verbleibende Rest an Tonsubstanz = 40,06 Gewichtsteilen wird als Zettitzer Kaolin eingeführt, während der Rest des Feldspates = 23,73 Gewichtsteilen als reiner Feldspat angewendet wird. Der Masseversatz lautet also:

Altenburger Rohkaolin . . . 36,49 Gewichtsteile,

Zettitzer Kaolin (geschl.) . . 40,06 " "

Feldspat . . . . . 23,73 " "

Zusammen 100,28 Gewichtsteile.

Zur Herstellung der Probekörper werden etwa 200 g der Masse mit Wasser und 0,5 % Soda so fein vermahlen, daß sie ein Sieb von 9200 Maschen auf 1 qcm restlos passiert. Sodann wird ein Gießstiel und aus dem bis zur Formbarkeit entwässerten Masserest

1) Dr. Büttner, Wohlfeile Rohmaterialien. Sprechsaal 1912, Nr. 12 und 13.

Formstücke hergestellt, wie beim Steingut und Steinzeug besprochen wurde. Die verputzten und gut getrockneten Probekörper werden bei SK. 010 verglüht, je zur Hälfte mit Glasur (siehe unten) überzogen und bei SK. 12 bis 14 gut gebrannt. Der Scherben soll dann rein weiß und infolge der eingetretenen, teilweisen Verglasung transparent sein. Die Schwindung soll in der Regel nicht mehr als 15% betragen.

Der Plastizitätsgrad der Porzellanmassen ist naturgemäß häufig sehr gering und kann entweder durch einen Zusatz geringer Mengen eines plastischen Tones oder auch nur durch längeres Lagern der Masse erhöht werden.

Bevor die Porzellanglasuren besprochen werden, mag noch die Zusammensetzung einiger weniger gebräuchlichen Massen für niedere Brenntemperaturen (SK. 4 bis 9) erwähnt sein.

### 1. Englisches Knochenporzellan.

Gebrannte Kinderknochen . . . . .	41 — 50	Gewichtsteile,
Cornish stone . . . . .	7 — 31	"
China clay . . . . .	23 — 30	"

Der Scherben ist sehr zerbrechlich und wird deshalb bis zur Sinterung verglüht, ehe er glasiert werden kann.

### 2. Französisches Frittenporzellan.

Eine Fritte aus: 22 Gewichtsteilen geschr. Salpeter,

7,2	"	Kochsalz,
3,6	"	Alaun,
3,6	"	span. Soda,
60,0	"	Sand,
3,6	"	Gips,

Zusammen 100,0 Gewichtsteile

zu 75 Gewichtsteilen mit 17 Gewichtsteilen Kreide und 8 Gewichtsteilen Mergelkalk versetzt. Die Masse ist naturgemäß äußerst unplastisch und kann nur mit Hilfe von Seife und Gummilösung verarbeitet werden. Im Feuer wird sie sehr weich, weshalb die Gegenstände vielfach abgestützt werden müssen.

### 3. Parianporzellan.

Feldspat . . . . .	63	Gewichtsteile,
China clay . . . . .	37	"

Zusammen 100 Gewichtsteile.

Die Masse ist marmorähnlich, sieht aber im Biskuitbrand gelblich aus.

#### 4. Segerporzellan.

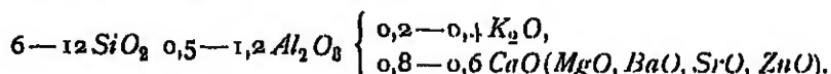
Tonsubstanz . . . . .	25,00	Gewichtsteile,
Quarz . . . . .	45,00	"
Feldspat . . . . .	30,00	"

Zusammen 100,00 Gewichtsteile.

Der Garbrand desselben erfolgt bei SK. 9.

#### Porzellanglasuren.

Die Porzellanglasuren sind ebenso wie die meisten Steinzeugglasuren bleifreie Rohglasuren, deren Flußmittelgehalt durch die alkalischen Erden neben wenig Kali repräsentiert wird. Gegenüber der Zusammensetzung von Steinzeugglasuren erhöht sich außerdem der Gehalt an Kieselsäure und Tonerde, so daß als Typus für Hartporzellanglasuren folgender gelten kann:



Für Weichporzellan finden normale Steinzeugglasuren Verwendung.

Bei der Zusammenstellung der Glasurproben im Laboratorium ist es interessant, die Wirkung der verschiedenen alkalischen Erden in besonderen Proben zu beobachten und erst dann Mischungen der einzelnen Glasuren untereinander vorzunehmen, um durch Einführung verschiedenartiger Flußmittel brauchbare Glasurkompositionen zu erzielen. Im allgemeinen passen sich reine Kaligläser dem Scherben am besten an, eignen sich aber ebenso wie magnesiareiche Glasuren weniger für Unterglasurdekor, da im ersten Falle die Farben leicht verschwimmen, im zweiten Falle die schön weiße Glasur nicht klar durchschmilzt, wie das hingegen bei kalkreichen Gläsern der Fall ist.

Farbige Glasuren werden mit Hilfe von färbenden Metalloxyden erhalten, doch ist die Auswahl derselben sehr gering, da der hohen Temperatur des Glattbrandes bei reduzierender Ofenatmosphäre nur wenig Oxyde standhalten. Ausgesprochene Färbungen werden deshalb in Hartporzellanglasuren fast nur mit Kobaltoxyd (blau), Chromoxyd (grün) und Uranoxyd (schwarz) erhalten. Immerhin lohnt es sich, noch andere Oxyde bezüglich ihrer Farbwirkung zu probieren und farbige Mischglasuren herzustellen. Um ein für die Praxis verwendbares Ergebnis zu erzielen, hat natürlich der Glasurbrand im Industrieofen stattzufinden, da in den sogen. Scharf-

feuermusseln die Schmelztemperaturen nur unter besonders günstigen Bedingungen erreicht werden und außerdem in der Regel kein durchweg reduzierender Brand ausgeführt werden kann.

Bevor die Herstellung der lediglich zu Dekorationszwecken verwendeten Gläser und Farben besprochen werden kann, mag hier die Erläuterung einer für die Praxis außerordentlich wichtigen Methode zur

### Bestimmung des Trockenrückstandes von Ton- und Masseschlickern

Platz finden. Aus dem oben über die Zusammensetzung der Massen Gesagten geht hervor, daß diese auf Grund der rationellen Analyse von zum Masseversatz dienenden Tonen geschicht, wenigstens so weit es sich um feinere Massen und bessere Tone handelt. Da die Tone zu dem Zweck häufig geschlämmt werden, kommen sie in wässriger Suspension zur Verwendung, deren Gehalt an Trockensubstanz in jedem Fall ermittelt werden muß, wenn der Masseversatz zusammengestellt wird. Von gleicher Bedeutung ist das Gewicht des Trockenrückstandes fertiger Masseschlicker oder auch Glasurbreie jederzeit im Betriebe.

Am einfachsten erfolgt die Bestimmung desselben mit Hilfe der Ermittlung seines spezifischen Gewichtes. Zu dem Zwecke wird eine Probe des gut gequirten Schlickers bei  $120^{\circ}\text{C}$  zur Trockne gebracht und zerrieben. Ein Meßkölbehen von etwa 50 bis 100 cem Inhalt, dessen Ausgußöffnung durch einen eingeschliffenen Kapillarstopfen verschlossen wird (sogen. Pyknometer), wird mit reinem Wasser von Zimmertemperatur (etwa  $17^{\circ}\text{C}$ ) gefüllt und auf der Handwage gewogen. Hierauf wird das Wasser zu etwa zwei Dritteln entleert, der Hals des Gefäßes innen trocken ausgewischt und so viel des getrockneten Schlickers (durch Wägung vor und nach dem Eintragen) hineingewogen, bis die Flüssigkeit die Kugel des Gefäßes fast vollständig ausfüllt. Nachdem dann mit wenig Wasser bis zum Rand aufgefüllt und der Stopfen aufgesetzt ist, wird das Pyknometer nach vorherigem guten Abtrocknen abermals gewogen. Das jetzt ermittelte Gewicht muß gleich sein dem Gewicht des nur mit Wasser gefüllten Pyknometers, zuzüglich der Menge der hineingefüllten Trockensubstanz und vermindert um das Gewicht der Wassermenge, welche durch letztere verdrängt wird. Bezeichnet man also das Gewicht des wassergefüllten Gefäßes mit  $g$ , die Menge der abgewogenen Trockensubstanz mit  $t$  und das Gewicht des sowohl Wasser als Trockensubstanz enthaltenden Gefäßes mit  $G$ , so ergibt

sich die Menge des durch die Substanz verdrängten Wassers  $w$  aus der Gleichung:

$$G = g + t - w,$$

das heißt  $w = g + t - G$ .

Da nun unter dem spezifischen Gewicht eines Körpers diejenige Zahl zu verstehen ist, welche angibt, wievielmal ein Körper schwerer ist als die seinem Volumen entsprechende, d. i. die durch ihn verdrängte Menge Wasser, so hat man nur nötig, die Zahl  $t$  durch die Zahl  $w$  zu dividieren, um das spezifische Gewicht  $s = \frac{t}{w}$  zu finden.

Nunmehr ist man in der Lage, das Gewicht des Trockenstückstandes eines Schlickers von beliebiger Konsistenz zu berechnen, wenn man ein genau abgemessenes Quantum desselben, etwa 100 cem, in einem Kölbchen zur Wägung bringt, dessen Gewicht bekannt ist, wenn es mit Wasser gefüllt ist. Analog der Bestimmung des spezifischen Gewichts ist dann

$$G = g + t - w.$$

Da aber  $s = \frac{t}{w}$  und mithin  $w = \frac{t}{s}$  ist, erhält man eine Gleichung mit nur einer Unbekannten, wenn man diesen Wert für  $w$  in die Gleichung einsetzt, nämlich:

$$G = g + t - \frac{t}{s}.$$

Daraus folgt

$$G - g = t - \frac{t}{s}$$

oder  $G - g = t \left(1 - \frac{1}{s}\right)$

oder  $t = \frac{G - g}{1 - \frac{1}{s}}$

oder  $t = \frac{G - g}{\frac{s - 1}{s}} = \frac{(G - g)s}{s - 1}$ .

### Dekorationsmittel.

Natürgemäß spielt die Ausschmückung keramischer Erzeugnisse eine sehr wesentliche Rolle, sobald es sich um Kunstkeramik handelt. Sie geschieht, abgesehen von rein plastischer Kunst, durch Bemalung oder künstlerisch wirkende Glasuren. Die Herstellung der letzteren,

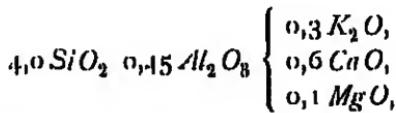
sowie der zur Malerei gebräuchlichen keramischen Farben und Glasflüsse, der Emails usw. ist deshalb ein äußerst wichtiges und vielseitiges Gebiet.

### Künstlerisch wirkende Glasuren<sup>1)</sup>.

Unter Umständen bringt schon allein die matte, weiche Oberfläche einer zart gefärbten Glasur insofern eine künstlerische Wirkung hervor, als man gewohnt ist, einem Glasüberzug nur die Eigenschaften mehr oder weniger starken Glanzes als Hauptwirkung beizumessen. Unter Mattglasuren sind Gläser zu verstehen, welche infolge ihrer Zusammensetzung beim Abkühlen aus dem Schmelzfluß kristallinisch erstarren und eine matte Oberfläche ergeben.

Soweit es sich um bleiische Glasuren für niedere Brenntemperaturen, also etwa SK. 010 bis SK. 4 handelt, tritt die Eigenschaft des Mattwerdens hervor nach einem größeren Zusatz von Titansäure bzw. Rutil (etwa 8 bis 15 %) oder von Zinkoxyd (10 bis 40 %), oder von beiden zusammen. Je schneller die Abkühlung dieser Glasuren vor sich geht, um so weicher wirkt der matte Glanz, d. h. um so kleiner sind die Kristallindividuen, welche sich ausscheiden.

Strenger flüssige Glasuren, wie sie z. B. für Steinzeug und Porzellan Anwendung finden, bedürfen in der Regel eines besonderen Zusatzes zur Bildung des Mattglanzes nicht. Es genügt, wenn in diesen Glasuren die Summe der basischen Wertigkeiten gegenüber den sauren Wertigkeiten mehr hervortritt, als das normalerweise der Fall ist, da die Wertigkeit der sogen. basischen Flußmittel stets dieselbe, nämlich gleich zwei ist, hat man nur nötig, die Kieselsäuremenge etwas herabzudrücken, um basische oder mindestens neutrale Gläser zu erzielen. Beispielsweise zeigt eine Steinzeugglasur der Formel:



entschieden Neigung zum Mattwerden, sobald man ihren  $SiO_2$ -Gehalt auf 2,2 Mol erniedrigt.

Während sich in der ersten Formel das Säureverhältnis wie  $2 \times 4,0 = 8,0$  saure Wertigkeiten zu  $(0,45 \times 6) + (2 \times 1,0) = 2,7 + 2,0 = 4,7$  basische Wertigkeiten stellt, berechnet sich dasselbe im zweiten

1) Pukall, Bunzlauer Feinsteinzeug. Sprechsaal 1910, Nr. 1 bis 4.

Fall zu:  $2 \times 2,2 = 4,4$  saure Wertigkeiten gegenüber 4,7 basischen Wertigkeiten, d. h. die Glasur hat ausgesprochen basischen Charakter.

Laufglasuren oder gelaufene Glasuren finden normalerweise für Steinzeug und Porzellan Verwendung. Sie dienen zur Belebung der eintönigen Fondglasur, indem man sie mit Substanzen versetzt, welche sich nicht völlig im Glase auflösen und deshalb mitunter sehr lebhaft wirkende Schlierenbildung in der über den Fond herabfließenden Glasur hervorrufen. Zu ihrer Herstellung mischt man der Fondglasur die gleiche Menge und mehr einer Steingutglasur bei, so daß die Schmelzbarkeit wesentlich herabgedrückt wird. Die Mischglasur, welcher beliebige Oxyde und zur Schlierenbildung in der Regel etwa 5% Zinnoxyd zugesetzt werden, kommt dann in dem für die Fondglasur geeigneten Glattbrand zum Fließen und wird deshalb zweckmäßig am oberen Rande der Gefäße in dicker Lage aufgetragen. Der Flüssigkeitsgrad muß durch Proben in verschiedenem Mischungsverhältnis festgestellt werden. Eine besonders prächtige Wirkung wird mit einer durch Kupferoxydul gefärbten Laufglasur erzielt, welche unter dem Namen „Chinarot“ bekannt ist. Diese Glasur enthält neben wenig Kupferoxyd (0,2 bis 2,0%) geringe Mengen (4 bis 6%) Zinnoxyd und nimmt im reduzierenden Feuer eine blutrote Färbung an, welche infolge des Zinnoxydgehalts schön gesäumt erscheint. Natürlich ist zum Gelingen der Rottfärbung eine genaue Kenntnis der Feuerführung unerlässlich, da die Ofenatmosphäre so lange reduzierend gehalten werden muß, bis sich die Glasuroberfläche geschlossen hat. Andernfalls tritt leicht Grünfärbung infolge von Oxydation oder Schwarzfärbung durch übermäßige Reduktion ein. Ein geringer Zinkoxydgehalt der Glasur (etwa 5%) begünstigt das Schlierigwerden und das Auftreten von blauroten Farbtönen.

Werden farbige Laufglasuren mit Titansäure oder dem wohlfeileren Rutil versetzt, so zeigen sie häufig Neigung, beim Abkühlen kristallinisch zu ersticken. Hauptsächlich eignen sich zu solchen Kristallglasuren<sup>1)</sup> die mit 8 bis 15% Kupferoxyd oder auch Manganoxyd, Kobaltoxyd u. a. versetzten Laufglasuren oder Gemische derselben, wenn man Sorge trägt, daß die Abkühlung der Glasuren nach Möglichkeit beschleunigt wird, wie das beim Muffelbrand der Fall ist. Die Schönheit und Brillanz der kristallinischen Ausscheidungen wird durch geringe Mengen Wolframsäure, Molybdän-

1) Pukall, Meine Erfahrungen über Kristallglasuren. Sprechsaal 1908, Nr. 36 bis 38.

säure und besonders durch Vanadinsäure (0,2 bis 2,0%) gewöhnlich erheblich gesteigert. Sobald diese Glasuren nur wenig überfeuert werden, eventuell zum Schluß noch etwas reduzierendes Feuer erhalten, ergibt sich eine mikroskopisch feine Kristallausscheidung, welche der Glasur einen feinen seidigen Lüsterglanz verleiht, wie ihn die Natur im sogen. Katzenauge geschaffen hat.

Während die durch Rutil bewirkte Kristallausscheidung meist in runden, strahlenförmig angeordneten Aggregaten in Erscheinung tritt, ergibt eine größere Menge Zinkoxyd (20 bis 30%) in titan-säurehaltigen Laugenglasuren häufig eine überaus reichliche Ausscheidung nadelförmiger Kristalle, wie sie das reine Zinksilikat, der Willemit, bildet. Dabei ist es nicht nötig, den Brand in der Muffel vorzunehmen, vielmehr werden gerade bei langsamer Abkühlung größere Kristalle gebildet, die allgemein als Zinkkristalle bezeichnet werden. Daß das Zinkoxyd imstande ist, auch in niedriger schmelzenden sogen. Steingutglasuren Kristallbildung zu veranlassen, ist bereits oben erwähnt.

Die unter dem Namen Aventurin- oder Rookwoodglasur (sie wurde zuerst von der Rookwood-Pottery ausgestellt) bekannte Kristallglasur zeigt in der Glasur Ausscheidungen von äußerst feinen Eisenflitterchen, welche durch eine darüber gelegte kupferhaltige Glasur ein goldglänzendes Aussehen verliehen wird. Man erhält sie durch Zusatz von viel Eisenoxyd (etwa 30%) zur Laugenglasur, welche nach dem Aufschmelzen bei SK. 7 ein sirupähnliches Aussehen haben muß, also das Eisenoxyd noch gelöst hält. (Man verwendet deshalb vorteilhaft bleifreie Steingutglasur zur Laugenglasur.) In einem zweiten niedrigeren Brände (bei SK. 010 bis 1) überzieht man diese Glasur mit einer etwa 4% Kupferoxyd enthaltenden bleifreien Steingutglasur, deren nähere Zusammensetzung durch Versuche ermittelt werden muß.

Zur Herstellung der Farbkörper werden eine ganze Menge chemischer Verbindungen angewendet, wie sie bisher nicht erwähnt wurden. Es mag deshalb zunächst eine übersichtliche Zusammenstellung der gebräuchlichsten Rohmaterialien für Glasuren und Farben folgen, welche über Molekulargewicht und Zusammensetzung derselben, sowie über die in ihnen enthaltenen molekularen Mengen der für die Gläser und Farben in Frage kommenden fixen Bestandteile Auskunft gibt. Dabei ist vorausgesetzt, daß die Materialien in verhältnismäßig reinem Zustande vorliegen, wie sie z. B. als „technisch rein“ gehandelt und in den meisten Fällen in der Praxis verwendet werden.

## Rohmaterien für Glasuren, Farben usw.

Bezeichnung	Chemische Formel	Mol.-Gew.	Ergibt Mol.
Aluminiumoxyd (Tonerde)	$Al_2O_3$	102	$\frac{1}{2} Al_2O_3$
Aluminiumhydroxyd	$Al(OH)_3 \cdot 3H_2O$	156	$\frac{1}{2} Al_2O_3$
Aluminumsulfat	$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	666	$\frac{1}{2} Al_2O_3$
Alaum (Kali-)	$K_2Al(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$	948	$Al_2O_3 \cdot K_2O$
Alaum (Ammoniak-)	$(NH_4)_2Al(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$	906	$Al_2O_3 \cdot NH_3$
Ammoniumbichromat	$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252	$Cr_2O_3$
Antimontrioxyd	$Sb_2O_5$	288	$Sb_2O_5$
Bariumkarbonat (Witherit)	$BaCO_3$	197	$BaO$
Bleichromat, basisch (Chromrot)	$PbCrO_4 \cdot PbO$	546	$\frac{1}{2} Cr_2O_3 \cdot 2PbO$
Bleichromat, neutral (Chromgelb)	$PbCrO_4$	323	$\frac{1}{2} Cr_2O_3 \cdot PbO$
Bleikarbonat, basisch (Bleiweiß)	$2PbCO_3 \cdot Pb(OH)_2$	775	$3PbO$
Bleikarbonat, neutral	$PbCO_3$	267	$PbO$
Bleioxyd (Bleiglätte)	$PbO$	223	$PbO$
Bleisuperoxyd (Mennige)	$Pb_2O_7$	685	$3PbO$
Bleisulfid (Bleiglanz)	$PbS$	239	$PbO$
Blei (met.)	$Pb$	207	$PbO$
Boracit	$6MgO \cdot 8B_2O_3 \cdot MgCl_2$	895	$7MgO \cdot 8B_2O_3$
Borax (krist.)	$Na_3B_3O_5 \cdot SOH_2O$	382	$Na_3O \cdot 2B_2O_3$
Borsäure (krist.)	$H_3BO_3$	62	$\frac{1}{2} B_2O_3$
Chromoxyd	$Cr_2O_3$	152	$Cr_2O_3$
Chromhydroxyd	$Cr_2O_3 \cdot H_2O$	206	$Cr_2O_3$
Chromalaun (-Ammoniak)	$(NH_4)_2Cr(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$	957	$Cr_2O_3$
Chromnitrat	$Cr(NO_3)_3 \cdot 2H_2O$	400	$\frac{1}{2} Cr_2O_3$
Dolomit	$CaCO_3 \cdot MgCO_3$	181	$CaO \cdot MgO$
Eisenoxydul	$FeO$	72	$FeO$
Eisenoxyd	$Fe_2O_3$	160	$Fe_2O_3$
Eisenhydroxyd	$Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$	214	$Fe_2O_3$
Eisenoxydulsulfat (Vitriol)	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	278	$\frac{1}{2} Fe_2O_3$
Eisenammoniakalaun	$(NH_4)_2Fe_2(SO_4)_2 \cdot 24H_2O$	962	$Fe_2O_3$
Eisenchlorid	$Fe_2Cl_6$	325	$Fe_2O_3$
Kalifeldspat	$6SiO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$	556	$6SiO_4 \cdot Al_2O_3 \cdot K_2O$
Kaliumkarbonat (Pottasche)	$K_2CO_3$	138	$K_2O$
Kaliumnitronat	$KSbO_3$	207	$\frac{1}{2} K_2O \cdot \frac{1}{2} Sb_2O_3$
Kalumbichromat	$K_2Cr_2O_7$	294	$K_2O \cdot Cr_2O_3$
Kalumnitrat (Salpeter)	$KNO_3$	101	$\frac{1}{2} K_2O$
Kalziumoxyd	$CaO$	56	$CaO$
Kalziumfluorid (Flußspat)	$CaF_2$	78	$CaO$
Kalziumkarbonat (Marmor, Kreide, Kalkspat)	$CaCO_3$	100	$CaO$
Kalzumphosphat (Knochenasche)	$Ca_3(PO_4)_2$	310	$3CaO \cdot P_2O_5$
Kalzumphosphat (sek.)	$CaHPO_4 \cdot 2H_2O$	172	$CaO \cdot \frac{1}{2} P_2O_5$
Kalziumsulfat (Gips)	$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	172	$CaO$
Kieseläsäure (Anhydrid, Quarz, Flint, Feuerstein)	$SiO_2$	60	$SiO_2$
Kieseläsäurehydrat	$SiO_2 \cdot H_2O$	78	$SiO_2$
Kobaltoxydul	$CoO$	75	$CoO$
Kobaltnitrat	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291	$CoO$
Kobaltsulfat	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	281	$CoO$
Kobaltkarbonat	$CoCO_3$	119	$CoO$
Kaolin (reine Tonsubstanz)	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$	258	$2SiO_2 \cdot Al_2O_3$
Kryolith	$Al_2Fe_3 \cdot 6NaF$	420	$Al_2O_3 \cdot 3Na_2O$

Bezeichnung	Chemische Formel	Mol.-Gew.	Er gibt Mol.
Kupferoxyd . . . . .	$CuO$	79	$CuO$
Kupfernitrat . . . . .	$Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$	241	$CuO$
Kupfersulfat (Vitriol) . . . . .	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	250	$CuO$
Magnesiumkarbonat (Magnesit) . . . . .	$MgCO_3$	84	$MgO$
Magnesioxyd (Magnesia) . . . . .	$MgO$	40	$MgO$
Magnesiumsulfat, (Bittersalz) . . . . .	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	246	$MgO$
Manganoxyd . . . . .	$MnO_3$	158	$2MnO$
Mangansuperoxyd (Braunstein) . . . . .	$MnO_2$	87	$MnO$
Mangansulfat . . . . .	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	277	$MnO$
Mangannitrat . . . . .	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	287	$MnO$
Natriumkarbonat, krist. (Soda) . . . . .	$Na_2CO_3 \cdot 10H_2O$	286	$Na_2O$
Natriumkarbonat (kalzin.) . . . . .	$Na_2CO_3$	106	$Na_2O$
Natriumbikarbonat . . . . .	$NaHCO_3$	84	$\frac{1}{2}Na_2O$
Natriumphosphat . . . . .	$Na_3HPO_4 \cdot 12H_2O$	358	$Na_2O \cdot \frac{1}{2}P_2O_5$
Nickeloxyd . . . . .	$NiO$	75	$NiO$
Nickelkarbonat . . . . .	$NiCO_3$	119	$NiO$
Nickelnitrat . . . . .	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	291	$NiO$
Nickelsulfat . . . . .	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	281	$NiO$
Platinchlorid . . . . .	$H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$	410	$Pt$
Quecksilberoxyd . . . . .	$HgO$	216	—
Rutil (Titansäure) . . . . .	$TiO_3$	80	$TiO_3$
Strontiumkarbonat . . . . .	$SrCO_3$	148	$SrO$
Uranoxyd . . . . .	$UO_3$	288	$UO_3$
Uranylnitrat . . . . .	$UO_2(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	504	$UO_3$
Wismutoxyd . . . . .	$Bi_2O_3$	466	$Bi_2O_3$
Zinkoxyd . . . . .	$ZnO$	81	$ZnO$
Zinkkarbonat . . . . .	$ZnCO_3$	125	$ZnO$
Zinksulfat . . . . .	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	287	$ZnO$
Zinnoxyd . . . . .	$SnO_2$	150	$SnO_2$
Zinnsäure . . . . .	$H_2O \cdot SnO_2$	168	$SnO_2$
Zinn . . . . .	$Sn$	118	$SnO_2$
Zinnschlorürchlorammonium . . . . .	$SnCl_3(NH_4Cl)_2 \cdot 2H_2O$	332	$SnO_2$
Zinnschloridechlorammonium . . . . .	$SnCl_4(NH_4Cl)_2$	367	$SnO_2$

### Farbkörper.

In der Zusammensetzung der Farbkörper besteht ein wesentlicher Unterschied, je nachdem sie für Auf- oder Unterglasurmalerei Verwendung finden sollen. Während für die Aufglasurmalerei lediglich reine Metalloxyde in den verschiedensten Mischungen zur Verwendung kommen, welche zusammen mit einem leichtschmelzenden Glasfluß ausgebrannt werden, bettet man für die Unterglasurmalerei diese Metalloxyde meist noch in einen Farbträger<sup>1)</sup> ein, das ist eine Substanz, welche die Angriffsmöglichkeit der meist sauren

1) Berge, Titansäure in Unterglasurfarben. Sprechsaal 1913, Nr. 14.

Glasuren auf die basischen Farboxyde abzuschwächen bzw. zu verhindern imstande ist und dadurch eine bestimmte Farbwirkung gewährleistet.

Für die Herstellung aller Farben ist in erster Linie der Gedanke maßgebend, daß eine möglichst feine Verteilung der färbenden Oxyde erreicht werden muß, durch welche Fleckenbildung vermieden und eine größere Deckkraft ermöglicht wird. Für die Farbwirkung ist außer dem das färbende Oxyd umgebenden Material die Temperatur, sowie die Zusammensetzung der Feuergase ausschlaggebend. Nähere Erörterungen hierüber würden viel zu weit führen, und deshalb mag für die Versuche mit Farbkörpern betont werden, daß letztere unter möglichst verschiedenartigen Bedingungen im Feuer erprobt werden müssen. Jedenfalls sollten alle Unterglasursfarben sowohl auf Steingut, Steinzeug und Porzellan, als auch unter recht verschiedenen zusammengesetzten Glasuren gebrannt werden, während alle Aufglasursfarben mit mehreren Glasflüssien von verschiedenartiger Zusammensetzung aufgeschmolzen werden müßten.

Wenn auch im allgemeinen für die zu erwartende Farbwirkung die für farbige Glasuren geltigen Grundsätze angewandt werden können, mögen doch im folgenden einige Anhaltspunkte über gebräuchliche Zusammensetzungen der Grundfarben gegeben werden.

Blau wird erhalten mit Kobaltoxyd, und zwar in Verbindung mit  $SiO_2$  als Dunkelblau, mit  $TiO_2$  als Blaugrün, mit  $Al_2O_3$  als Hellblau, mit  $ZnO$  als Blaugrün, mit  $B_2O_3$  und  $P_2O_5$  als Violettrot.

Grün ergibt Chromoxyd, nuanciert durch die verschiedensten Zusätze wie beim Kobaltoxyd.

Rot erhält man mit Eisenoxyd, welches aus Vitriol bei schwachem Feuer erbrannt wird, bis durch häufige Probenahme die gewünschte Nuance festgestellt wurde. Die Färbung geht aus Gelb-braun über Reinrot nach Dunkelbraun und Braunviolett.

Für ganz niedrige Temperaturen (bis  $800^{\circ}C$ ) kann Rot (Chromrot) mit Hilfe von  $Cr_2O_3$  in basischen Flüssien erhalten werden. Die Brenndauer darf nur ganz kurz sein, weil sonst infolge von Kieselsäureaufnahme der Flüssigkeitscharakter annimmt und die Farbe über Gelb nach Grün umschlägt, indem das rote basische Bleichromat erst in gelbes neutrales Chromat und schließlich in grünes Chromoxyd übergeht, während das Bleioxyd mit Kieselsäure und Borsäure in Verbindung tritt<sup>1)</sup>. Mit Zinnoxyd und Kalk er-

1) Berge, Rote Chromglasuren. Sprechsaal 1911, Nr. 40. Büttner, Die Rolle des  $Cr_2O_3$  in Glasuren. Ebenda, Nr. 46.

geben Spuren von  $Cr_2O_3$  ebenfalls bei etwa SK. 1 bis 4 Rot, sogen. Pinkrot<sup>1)</sup>), welches durch  $SiO_2$  nach Reinrot, durch  $B_2O_3$  nach Violettrot nuanciert wird. Purpurrot wird erhalten, wenn man Zinnoxyd zusammen mit Gold aus ihren Lösungen ausfällt.

Gelbe Farben ergeben sich aus Verbindungen von Antimonoxyd mit Bleioxyd, sowie mit Uranoxyd.

Braune Töne liefert Eisenoxyd allein oder in Verbindung mit  $Al_2O_3$  und  $ZnO$  als Hellbraun; mit  $Cr_2O_3$  oder  $MnO$  als Dunkelbraun.

Schwarz ergibt sich aus Mischungen von Kobaltoxyd mit  $Cr_2O_3$ ,  $MnO$ ,  $Fe_2O_3$ . Es stellt in der Regel nur ein sehr tiefes Blau vor, wenn es nicht durch Uranoxyd als Dunkelgrau oder durch Iridiumoxyd als reines Schwarz gekennzeichnet ist.

Durch vielseitige Änderung im Mischungsverhältnis der einzelnen Oxyde läßt sich die Farbpalette sehr vervollständigen.

Gebräuchliche Herstellungsverfahren für Farben sind folgende:

1. Die Karbonate bzw. Hydrate der Komponenten werden in dem der Formel entsprechenden Verhältnis abgewogen und unter Wasserzusatz so fein gemahlen, bis ein vollkommen einheitlich aussehender Körper erhalten ist. Diesem wird auf der Gipsplatte das Wasser entzogen und die im Luftbad getrocknete, gepulverte Substanz zunächst bei SK. 010 und, wenn die erhöhte Färbung dann noch nicht eintritt, nacheinander bei SK. 1, 4 und 7 gebrannt, jedoch in keinem Fall so hoch, daß Sinterung der Masse eintritt.

2. Fein verteiltes Chromoxyd wird vorzugsweise durch Reduktion aus Kaliumbichromat oder Verbrennen von Ammoniumbichromat erhalten. Kaliumbichromat wird mit der doppelten der theoretisch erforderlichen Menge Schwefel, Zucker oder Oxalsäure und dergl. organischen Verbindungen zusammen gepulvert und bei schwacher Rotglut gebrannt. Das Oxyd muß dann ausgewaschen und nochmals bei SK. 010 gebrannt werden.

3. Die Sulfate bzw. Alaine werden gepulvert und über kleiner Flamme oder auf dem Sandbade geschmolzen oder, so weit sie nicht im Kristallwasser schmelzen, mit wenig Wasser zu einem dicken Brei angerührt, der dann unter Umrühren entwässet und scharf getrocknet wird. Die trockne Schmelze wird fein gepulvert und in kleinen Schmelztiegeln im Segerofen bis zur Zersetzung erhitzt. Sobald keine Schwefelsäure mehr entweicht, wird

1) Berge, Pinkglasuren. Sprechsaal 1912, Nr. 1 bis 3.

bei SK. 010 in der Muffel ausgeglüht. Das dabei entstehende Oxydgemisch muß dann bis zum Verschwinden der Schwefelsäurerreaktion ausgewaschen und wieder getrocknet werden.

4. Man läßt die Metallsalzlösungen (in der Hauptsache Nitrate und Chloride) von den in fein verteilter Form vorliegenden Farbträgern  $SiO(OH)_2$ ,  $Al_2(OH)_6$ ,  $SnO(OH)_2$  usw. in der Weise aufsaugen<sup>1)</sup>, daß die Metallsalzlösung dem auf dem Sandbade erhitzten Farbträger unter fortwährendem Umrühren langsam zugesetzt wird, ohne daß das Gemisch zu fließen beginnt. Nach dem

scharfen Trocknen wird gepulvert und bei SK. 010, gegebenenfalls höher gebrannt. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Pinkrot.

5. Die Salze der Farbstoffkomponenten, also auch die des Farbträgers, werden aus stark verdünnten wässrigen Lösungen durch ein gemeinsames Fällungsmittel als voluminöser Niederschlag zusammen ausgefällt, durch Dekantieren wiederholt ausgewaschen, der Niederschlag am einfachsten durch das Pukallsche Tonfilter (Fig. 10) filtriert, scharf getrocknet und nach dem Pulvern im Tiegel bei SK. 010 und höher gebrannt. (Purpurfällung siehe weiter unten!)

Fig. 10. Anordnung des Pukallschen Filters.  
Der Glaszylinder enthält den gefüllten Farbkörper, in dessen wässriger Suspension der kolloidalen Art, aus einer flüssiger festiger Masse bestehende Filterkörper eingesetzt wird. Dieser ist mit einer evakuierten Glasflasche als Rezipient verbunden, welche ihrerseits an die Wasserstrahlaltpumpe angeschlossen wird.

Glasur Verwendung finden, versetzt man sie vor dem Auftragen mit etwa 10 % Glasur oder 5 % eines neutralen Flusses von der Zusammensetzung  $SiO_3 \cdot PbO$ , um sie in dem folgenden Verglühbrand (SK. 010) so fest an den Scherben anzukitten, daß sie beim Eintauchen des bemalten Gegenstandes in den Glasurbrei nicht abschwimmen.

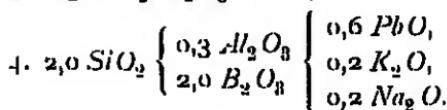
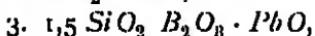
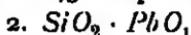
Für die Aufglasurmalerei finden in der Regel nur reine Farboxyde ohne Farbträger Anwendung, welche vor dem Auftragen mit der vier- bis fünffachen Menge „Fluß“ versetzt werden müssen, soweit sie nicht überhaupt schon vorher mit einem entsprechenden Glasfluß zusammengeschmolzen wurden.

1) Böttner, Aufsaugeverfahren für Farbkörper. Sprechsaal 1913, Nr. 13.

### Flüsse.

Unter Flüssen werden schon bei ganz niederen Temperaturen (SK. 022 bis 015) schmelzende Glaskompositionen verstanden, welche hauptsächlich den Zweck haben, die Farboxyde auf der erheblich schwerer schmelzbaren Glasur bei Muffelfeuer, das sind die oben erwähnten Temperaturen, glänzend aufzuschmelzen. Ihre Zusammensetzung weicht insofern von den für niedere Temperaturen gebräuchlichen Glasuren ab, als sie nur selten Tonerde enthalten und die Kieselsäure gegenüber den Flussmitteln (neben  $PbO$  viel  $B_2O_3$ ) stark zurücktritt. Entsprechend der Zusammensetzung der Farbkörper selbst unterscheidet man basische, neutrale und saure Flüsse.

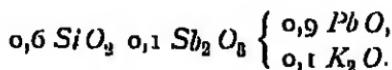
Typische Segerformeln derselben sind:



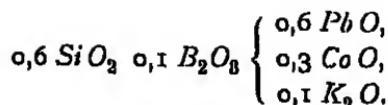
Zum Versuch werden etwa 20 bis 30 g des Versatzes gefrittet, wobei zu berücksichtigen ist, daß die klar geschmolzenen Gläser sofort aus dem Ofen herausgenommen werden müssen, um zu verhindern, daß durch teilweise Lösung des Tiegelmaterials ihre Zusammensetzung geändert und infolgedessen ihre Leichtschmelzbarkeit beeinträchtigt wird.

In der Regel werden dann basische Farbkörper zusammen mit basischem oder neutralem Flüss, saure dagegen mit saurem oder neutralem Flüss aufgeschmolzen, um eine chemische Veränderung der Farbkörperzusammensetzung nach Möglichkeit auszuschließen.

Häufig werden auch die Flüsse zusammen mit dem färbenden Oxyd eingefrittet und der erhaltene Farbflüss nach dem Pulvern direkt aufgetragen. Vorzugsweise stellt man gelbe Porzellanfarben nach diesem Verfahren her, entsprechend der Formel:



Diese als Neapelgelb bekannte Farbe kann durch Zusatz von Eisenoxyd (etwa 0,05 Mol.) nach Dunkelgelb, durch Borsäure (etwa 1,0 Mol.) nach Zitronengelb nuanciert werden. Ein schönes, als Ränderblau bekanntes Dunkelblau wird erhalten nach der Formel:



Die Herstellung des am meisten gebräuchlichen, 15 % Gold enthaltenden Purpurs geschieht im Laboratorium vorteilhaft nach folgendem Verfahren: 0,5 g metallisches Gold werden in Königs-wasser gelöst und zum Verjagen der letzten Reste von Stickstoff-oxyden wiederholt mit Salzsäure eingedampft. Dabei ist die Wasserbadöffnung so klein wie möglich zu wählen, um eine Zersetzung des angetrockneten Chlorides zu vermeiden. Letzteres wird in etwa 8 Liter Wasser gelöst und unter Umrühren mit einer Lösung versetzt, welche die zur Reduktion theoretisch erforderliche Menge Zinnoxyd in Form des Salmiakdoppelsalzes, sowie die zur Ubergabe des übrigen als Farbträger dienenden Zinnoxydhydrates nötige Menge Zinn-chlorid enthält. Dabei tritt zunächst nur eine Dunkelfärbung der Lösung ein, während auf Zusatz weniger Tropfen konzentrierter Schwefelsäure der Purpur ausflockt. Nach dem Absitzen muß die überstehende Salzlösung alsbald abgegossen und der Purpur chlorfrei ausgewaschen werden. Der Purpur wird in wässriger Aufschlammung aufbewahrt und zum Versetzen mit „Fluß“ die erforderliche Menge abpipettiert, nachdem durch Auffüllen auf ein bestimmtes Volumen der Gehalt eines Kubikzentimeters festgestellt wurde. Als Flüsse für Purpur eignen sich besonders tonerde- und alkalireiche, wie etwa Nr. 4 (siehe oben). Im Verhältnis von 1 : 4 wird dann der Purpur mit dem Flüß verrieben und auf dem Sandbade scharf getrocknet, um die Zinnsäure wasserfrei zu bekommen, da sie sich als Hydrat nicht malen läßt. Zur Nuancierung des Purpurs können Tonerde, alkalische Erden, Phosphorsäure usw. mitgesäfft werden. Auch ist die Anwendung von Zinnoxyd nicht unbedingt erforderlich<sup>1)</sup>.

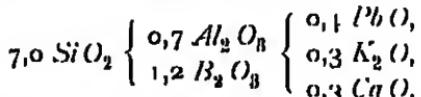
Während das Auftragen der Unterglasurfarben in Form einer wässrigen Paste geschehen kann, muß den Aufglasurfarben zur Befestigung an die glatte Glasoberfläche ein Klebstoff zugesetzt werden. Man reibt deshalb die mit Flüß versetzte Farbe zunächst auf der Palette mit Terpentinöl fein und mischt dann vorsichtig mit Hilfe des Spachtels stark verharztes Terpentin, das sogen. „Dicköl“, zu, um die Farbe mit dem Pinsel auf das Glas aufzutragen zu können. Der Auftrag der Proben soll in drei verschiedenen starken Schichten stattfinden.

1) Berge, Das Gold in Glasuren. Sprechsaal 1912, Nr. 27 bis 29.

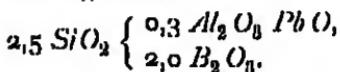
### Emails.

Unter Emails werden bei verhältnismäßig recht niedrigen Temperaturen schmelzende Gläser verstanden, deren Viskosität indessen sehr gering ist, weshalb sie sich zur Dekoration von fertig gebrannten, glasierten oder unglasierten Ziergefäßen mit Perlen oder größeren glänzenden Flächen eignen, welche im Feuer nicht zum Fließen kommen dürfen. Derartige Glasflüsse können erhalten werden, indem man beispielsweise strenger flüssige Glasuren, wie sie als Fond für Steinzeug und Porzellan dienen, mit erheblichen Mengen Borsäure bei hoher Temperatur eintrittet, so daß ein vollkommen klar geschmolzenes Glas entsteht. Der Zusatz von Borsäure beträgt für beide Glasurarten zwischen 1,0 und 2,0 Mol.  $B_2O_3$  in der Segerformel.

Zu dem gleichen Ziele gelangt man, wenn man in Steingutglasuren Kieselsäure-, Tonerde- und Borsäuregehalt gleichzeitig um das Drei- bis Vierfache erhöht, wodurch sich ähnliche Zusammensetzungen ergeben, wie oben erwähnt. Etwaige färbende Oxyde werden vorteilhaft mit eingetragen, wenn gut durchsichtige Gläser erhalten werden sollen, da das kurze Feuer zum Aufschmelzen der Emails in der Regel nicht genügt, um die Farboxyde vollkommen zu lösen. Die Zusammensetzung einer für Silberschmelzhitze geeigneten Emaille entspricht demnach etwa der Segerformel:



Um die Emails gleichzeitig mit den Porzellanfarben aufschmelzen zu können, deren Palette um so vollständiger ist, je niedriger die Brenntemperatur liegt, hat man auch Emails für Muffelfeuer (etwa 700 bis 800 °C) zusammengestellt, die sich dann gleichzeitig zur Dekoration von Steingut verwenden lassen, wenn das letztere mit bleifreien und harten Glasuren versehen ist. Die Zusammensetzung solcher Muffelemaille<sup>1)</sup> nähert sich mehr denjenigen von bleiischen Rohglasuren für SK. 010, zeigt indessen meist einen höheren Gehalt an Sesquioxiden des Aluminiums und Bors. Typisch ist die Segerformel:



Die fein gemahlenen Fritten werden mit wenig Wasser, dem man unter Umständen Spuren von Dextrin- oder Zuckerlösung

1) Berge, Emaildekor auf Steingut. Sprechsaal 1912, Nr. 20.

zusetzen kann, zu einer dicken Paste angemacht und diese mit einem steifen Pinsel oder zugespitzten Stäbchen aufgetragen. Durch sanftes Beklopfen des Gegenstandes kann die Oberfläche derartig aufgetragener Flächen geglättet werden.

### Lüsterfarben.

Mit Lüster bezeichnet man den eigenartigen, irisierenden Lichtreflex, wie er durch äußerst dünne Metallhäutchen auf spiegelnden Glasflächen hervorgebracht wird. Man erreicht diesen Effekt dadurch, daß man die Auflösungen von Metallsalzen in Ölen auf die Glasur aufträgt und bei schwacher Rotglut die organischen Bestandteile herausbrennt. Infolge der reduzierenden Wirkung der Verbrennungsprodukte bilden sich dann sehr dünne metallische Überzüge, deren Färbung durch die verschiedensten Mischungsverhältnisse variiert werden kann. In der Regel unterscheidet man zwischen reinen Edelmetalllüstern, bestehend aus Gold, Silber, Platin und deren Michungen, und farbigen Lüstern, d. h. Mischungen von Edelmetall mit anderen Metallen.

Das Glanzgold, -silber, -platin wird erhalten, indem man geschwefeltes Terpentinöl, sogen. Schwefelbalsam, unter Kühlung mit Chlorgold, -platin oder Silbernitrat versetzt. Die beiden letzteren lösen sich in geringen Mengen auch in ätherischen Ölen, während Gold erfahrungsgemäß einigermaßen haltbar nur in Schwefelbalsam gelöst bleibt. Mit Lavendelöl kann der Balsam darauf verdünnt und aufgestrichen werden. Beim Brennen auf etwa 600 bis 800 °C hinterbleiben dann spiegelnde Flächen der reinen Metalle, die sich jedoch abwischen lassen, wenn nicht gleichzeitig in dem Öle als „Fluß“ eine gewisse Menge Wismutnitrat gelöst wurde. Stark verdünntes Glanzgold ergibt einen rosa Lüster, stark verdünntes Glanzsilber einen gelben Lüster.

Ebenso wie die Edelmetallsalze sind auch die meisten übrigen Metallsalze, vorzüglich Nitrate und Chloride, in geringen Mengen in ätherischen Ölen löslich. Die geringen Mengen genügen indessen zum Laboratoriumsversuch durchaus, wenn die Lösungen alsbald verarbeitet werden. Bei längerem Stehen der Lösungen pflegen sich viele der Salze bis auf ganz minimale Mengen wieder auszuscheiden. Wie schon erwähnt, müssen alle diese Lüsterfarben mit der Wismutlösung versetzt werden, um einigermaßen haltbar aufzubrennen. Der Zusatz an Edelmetallüster darf gewöhnlich nur sehr gering sein, wenn nicht die Farbschicht ein ausgesprochen metallisches Aussehen erhalten soll.

Im Fabrikbetrieb bedient man sich zur Herstellung der Lüsterfarben vorzugsweise der harzsauren Metalloxyde, welche man als äußerst voluminöse Niederschläge durch Fällung der stark verdünnten Metallechloride bzw. Nitrate mittels einer Harzseifenlösung erhält. Die harzsauren Salze lösen sich verhältnismäßig leicht in ätherischen Ölen, vorzugsweise in Lavendelöl, und können zur Hervorbringung eines besonders intensiven Lüsters mit den Lösungen von Silizium-, Titan-, Phosphor-, Arsen-, Antimonechlorid in Terpentinöl versetzt werden.

Das Auftragen der Lüsterfarben geschieht direkt unter Verwendung von Lavendelöl zum Verdünnen. Zum Einbrennen genügt beginnende Rotglut, entsprechend einer Temperatur von etwa  $650^{\circ}$  C.

### Pasten.

Als Pasten bezeichnet man bezüglich ihrer Zusammensetzung Gemische, deren Schmelzpunkt zwischen dem der Masse und demjenigen der Glasur liegt; d. h. die Paste soll infolge einer teilweisen Frittung im Brände fest mit der Masse verbunden werden, ohne zu schmelzen. Auch darf sie im Glasurbrand nicht durch die Einwirkung der schmelzenden Glasur zum Schmelzen kommen. Sie soll vielmehr, ihrer Bestimmung gemäß, als Abgrenzung verschieden gefärbter Glasuren auf demselben Gegenstand dienen und wird besonders zum Konturieren von Fliesenornamenten und -bildern verwendet, wenn diese nicht gleich mit eingepreßt wurden.

Ihre Herstellung geschieht entweder durch Mischung der Masse mit Glasur oder durch Mischung verschieden hoch schmelzender Glasuren, etwa in derselben Weise, wie bei den sogen. Laufglasuren. Während aber die letzteren für höhere Temperaturen angewendet werden und leichter flüssig als die Fondglasur sein sollen, finden die Pasten bei etwa SK. 100 Anwendung auf Steingutscherben und müssen der Schmelzwirkung der Glasur standhalten<sup>1)</sup>. Einer Färbung der Pasten mit Oxyden steht nichts im Wege.

1) Böttner, Pastenmalerei auf Steingut. Sprechsaal 1910, Nr. 13.



## Schlußwort.

Es mag nochmals betont werden, daß die vorerwähnten Versuche einer vielfachen Variierung fähig sind, deren sie zur Anwendung in der Industrie bedürfen. Sie sollten deshalb durchweg nur zur Anregung dienen und gangbare Wege zeigen, auf denen man bestimmt vorgeschriebene Ziele zu erreichen imstande sein wird. Jedenfalls sind alle die Versuche mit geringen Hilfsmitteln auszuführen, so daß die Anschaffung kostspieliger Apparate, wie sie zur Durchführung rein wissenschaftlicher Arbeiten benötigt werden, entbehrlich wird. Immerhin wird eine Abänderung der Versuchsbedingungen für die Praxis sehr häufig vonnöten sein, wenn man berücksichtigt, daß hier allein schon sehr verschiedene Brenntemperaturen in Anwendung sind, welchen die Herstellung der verschiedenen Produkte in erster Linie angepaßt werden muß.

1169

Namen- und Sachregister

LIBRARY



Abgiessen 13.	Edelmetallfärster 86.	Glanzplatin 86.
Alkalibestimmung 56.	Endrehen 11.	Glanzsilber 86.
Alumokieselsäure 5.	Einformen 14.	Glas 12.
Analyse 28. 31. 54. 55.	Einfüchten 49.	Glasieren 16.
Arbeitsmasse 9.	Eisenoxyd 48. 65. 80.	Glasur 1.
Ascher 51.	Emails 24. 85.	Glasurbrand 18. 20.
Aufglasurmalerei 24. 82.	Engoben 45. 47.	Glasurkrei 17.
Aufglasurfarben 80.	Engobemalerei 48.	Glasurmhöhle 61.
Autschmelzen 19.	Entglasen 46.	Glasurtypus 50.
Aussehmusterkung 23.	Etagenofen 21.	Glattbrand 18.
Aventuringlasur 77.	Farbe 32.	Gold 39.
Bauziegel 21.	Kalbkörper 77. 79.	Goldgrünpurp 84.
Bauxit 7.	Farbträger 79.	Graufärbung 18.
Begrisse 17.	Fayence 2. 19.	Grobsteinzeug 67.
Behaften oder Behaupten 38.	Fayencefarben 53.	Grundengobe 17.
Blasigwerden 34.	Fayenceglasur 19.	Grundfarbe 86.
Bläschenbildung 18.	Fayencescherben 50.	Grundglasur 46.
Bleigesetz 32.	Feldspat 57.	Grüne Ware 16. 17.
Bollenbach 27.	Feldspatsteingut 57.	Handmalerei 23.
Böttcher 2.	Fensterbrücke 21.	Hartporzellan 69.
Braunstein 48.	Fennerfestigkeitsbestimmung 36.	Harzseife 87.
Brennen 16.	Feuerung 22.	Hennecke 52.
Brennapparat 20.	Fliessenpresse 16.	Hirschvogel 2.
Brennmaterial 22.	Fluß 82. 83.	Holz 22.
Brennöfen 20.	Flößmittel 9.	Hübel 11.
Brennprobe 32.	Formen 9.	Hydrargillit 7.
Brennschwindung 33.	Formgebung 9.	Indenware 3. 19. 35. 36.
Brennvorrichtung 38.	Formling 16.	42. 51.
Bunzlauer Braun 69.	Freidrehen 10.	Kalksteingut 57.
Chinarot 76.	Früte 19. 49. 61.	Kaolin 7.
Chromoxyd 48. 86.	Frittenglasuren 19. 49.	Kaolinisierung 5.
Chromot 86.	Frittenporzellan 69.	Kaolinsäure 5.
Cramer 23.	Garnieren 12.	Kapseln 21.
Dekorationsfähigkeit 53.	Garnierstellen 14.	Kasseler Ofen 21.
Dekorationsmittel 74.	Gasmuskel 40.	Katzenauge 77.
Deformieren 17.	Generator 22.	Kellstücke 14.
Delfter Ware 2.	Gießmasse 59.	Knochenporzellan 69. 71.
Deville 36. 37.	Gießverfahren 35.	Kobaltoxyd 18. 80.
Dichte 34.	Gipsabdrichsheilbe 13.	Krekde 50.
Dunkelgelb 83.	Gipsform 11. 12.	Kristallbildung 63.
	Glanzgold 86.	Kristallglasuren 76.
		Kunstlerglasuren 69.

Laterit 7.  
Laufglasuren 76.  
Lavendelöl 86.  
Lehmglasuren 68.  
Lehmsteine 1.  
Lucca della Robbia 2.  
Ludewig 33.  
Lüster 38. 86.  
Lüsterfarben 86.  
  
Magerung 34.  
Majolika 2. 19. 53.  
Majolikamalerei 25.  
Mangimoxyd 48.  
Maschereitung 8. 58. 65.  
Masseschlicker 73.  
Mattglasuren 75.  
Metallsalzlösungen 82.  
Mischungen 46. 72.  
Modell 12. 13.  
Musseln 40.  
Musselbrand 76.  
Musselmaillen 85.  
Musselosen 21.  
Mühlenversatz 19. 61.  
Mundstück 10.  
  
Neapelgelb 83.  
  
Palissy 2.  
Paraffinmasse 69. 71.  
Pasten 87.  
Pinkrot 63. 81. 82.  
Plastizitätgrad 28. 33.  
Platin 38.  
Porosität 32. 34.  
Porzellan 2. 20. 69.  
Porzellanerde 69.  
Porzellanglasuren 72.  
Probenahme 27.  
Pukall 43. 46. 57. 68. 69.  
82.  
Purpur 84.  
Purpurrot 81.  
Pyknometer 73.  
  
Quarz 57.  
Quarzsand 44.  
Quetschen 16.  
  
Ränderblau 83.  
Reiber 62.  
Ringoten 20.  
Rissigwerden 45.  
Rohglasuren 19. 42. 64.  
Rohkaolin 6.  
— (Altenburger) 70.  
Rohmaterialien 27. 78. 79.  
Rookwoodglasur 77.  
Rundosen 21.  
  
Salzglasur 67.  
Sand 34.  
— (von Fürstenwalde) 54.  
Schablonscheibe 11.  
14.  
Schamottesfabrikation 36.  
Schaublätter 24.  
Scharfsteuermuskel 41.  
72.  
Scherben 33. 34.  
Schlammstückstand 30.  
Schlierer 15.  
Schlösser 13.  
Schmelzfarbkörper 53.  
Schmelzglasur 49.  
Schmelzware 53.  
Schöne 28.  
Sehröhrbrand 17.  
Schulze 28. 29.  
Schwindung 32.  
Seger 6. 23. 40.  
Segerformel 6.  
Segerkegel 23. 24. 38. 40.  
Segerosen 51.  
Segerporzellan 69. 71.  
Silber 38.  
Silberschmelzhitze 85.  
Sillimanit 5.  
Simonis 28. 40.  
Sodagießverfahren 59.  
Spezifisches Gewicht,  
Bestimmung 73.  
Stanzen 16.  
Steingut 3. 18. 51. 11 U  
Steingutgläntzen 60.  
Steinzeug 3. 20. 65.  
  
Steinzeug, rheinisches 68.  
Steinzeugglasuren 67. 68.  
Temperaturmesser 22.  
Terrakotten 19. 21.  
Titansäure 75.  
Ton von Kamenz 58.  
— — Ziesar 58.  
— — Lossen 66.  
— — Bunzlau 66.  
Touffitter 82.  
Tongewinnung 8.  
Tonsubstanz 5. 7. 56.  
Töpferscheibe 10.  
Topfgesellir 21.  
Transparenz 69.  
Trockenstekstand, Be-  
stimmung 73.  
Trockenschwindung 33.  
Trocknen 16.  
  
Überdrehen 11.  
Überformen 11. 14.  
Unterglasurlarben 24. 80.  
Untersuchung 27.  
Uranoxyd 81.  
  
Verglühbrand 17.  
Versatz 13.  
Volumenometer 34.  
Vorschmelz 19.  
Vorsetzer 42.  
  
Wahnschafte 28.  
Weichporzellan 69.  
Willemit 77.  
Wismutnitrat 86.  
  
Zersprengen 34.  
Ziegel 19. 21.  
Ziegelpresse 10.  
Zinksritten 61.  
Zinkkristalle 65. 77.  
Zinkoxyd 65. 77.  
Zitronengelb 83.  
Zschokke 28. 33.  
Zusammensetzung,  
rationelle 55.  
Zwischenfarben-  
surben, Technik 28.